

O`ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O`RTA MAXSUS
TA`LIM VAZIRLIGI

TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA INSTITUTI

"NEFT VA GAZNI QAYTA ISHLASH KIMYOVİY TEXNOLOGİYASI "
KAFEDRASI

TASDIQLAYMAN
O`quv ishlari bo`yicha
rektor muovini
dos.Mutalov Sh.A.

"__" ____ 20 y.

“NEFT GAZ MAXSULOTLARINI TEXNIK TADQIQ QILISH”
FANIDAN

MA`RUZALAR MATNI

Toshkent -2015

Ma'ruza matnlari " NEFT VA GAZNI QAYTA ISHLASH KIMYOVİY TEXNOLOGİYASI " kafedrasining uslubiy seminarida _____ yanvar 201_ yilda muhokama qilingan (bayonnomá №____) va institutning uslubiy Kengashida _____ yanvar 201_ y. da tasdiqlangan (bayonnomá №____).

Tuzuvchi: " NEFT VA GAZNI QAYTA ISHLASH KIMYOVİY TEXNOLOGİYASI " kafedrası professori d., prof. Azizov T.A.

Taqrizchilar: k.f.n.Abdurazzoqov A.Sh.

ANNOTASIYA

Ushbu ma`ruzalar matni “Neft va gazni qayta ishlash kimyoviy texnologiyasi” yo`nalishida ta`lim olayotgan talabalarga o`qilayotgan “Neft va gaz maxsulotlarini texnik taxlil qilish” fanidan bo`lib ma`ruzalar matnini yozishda, asosiy maqsad qilib, matn mazmunini talabalar tomonidan engil darslik yaratishni maqsad qilgan. “Organik moddalar va neft maxsulotlarini texnik taxlil qilish usullari fanidan tayyorlangan ma`ruzalar matnida organik moddalar va neft maxsulotlarini tekshirishning eng muxim, zamonaviy fizik-kimyoviy usullari: ultrabinafsha, infrakizil, yadro magnit rezonansi, mass-spektroskopiya, moddalarni taxlil qilishning gaz, gaz-suyuklik va yuqori samarasi suyuqlik xromatografiya usullari bayon qilingan. Xap qaysi **usulning** nazariy asoslari, ishlatiladigan asboblarning turlari, ulardan ilmiy ishlarda foydalanish yo’llari tushuntirib berilgan. Bu matn «Neft va neftni qayta ishlash texnologiyasi» yo`nalishi bakalavrlarini o’qitishga mo’ljallangan.

Mundarija

1.MA`RUZA – 1.....

ELEKTROKIMYOVIY ANALIZ USULLARI

1. Konduktrometriya
2. Kulonometrik analiz
3. Polyarografiya
4. Potensiometriya
5. Elektrmikdoriy analiz usullari tugrisida umumiy tushunchalar.

MA`RUZA –2.....

OPTIK IZLANISHLAR ASOSLARI.

1. Kirish
2. Buger-Lambert-Ber konuni
3. Ultrabinafsha(UB) spektroskopiya
4. Asosiy sinorganik birikmalarni spektrlari
5. Spektral uskunaning prinsipial sxemasi

MA`RUZA –3.....

KRISTALL VA MORFOLOGIK TUZILISHLARNI TAXLIL VA TADQIQ QILISH FIZIK USULLARI

- 1.Rentgenografik tekshirish usuli
- 2.Rentgen nurlarining xossalari
- 3.Kristallar kimesi

MA`RUZA –4.....

YADRO MAGNIT REZONANSI (YAMR)

- 1.Kirish.
- 2.Tajriba uslubi.
- 3.Organik brikmalarning tuzilshpini o`rganishda YAMR- spektroskopiyanı qo`llash.

MA`RUZA –5.....

YADRO MAGNIT REZONANSI (YAMR)

- 1.Kirish.
- 2.Tajriba uslubi.
- 3.Organik brikmalarning tuzilshpini o`rganishda YAMR- spektroskopiyanı qo`llash.

MA`RUZA –6.....

MASS-SPEKTOMETRIYA USULLARI

Ion va fotonlar paydo bo`lish jarayoni.

Masspektrlar

Organik birikmalarni tuzilishini o`rganishda mass-spektroskopiyanı qo`llash.

MA`RUZA –7.....

XROMATOGRAFIYA USULI

1. Kirish.
2. Xromatografiya taxlil kilish usulining vazifasi afzallikkari.
3. Xromatografiya uskunasining oldiy sxemasi.
4. Uglevodorod aralashmalarining gaz — suklushk xromatografiya usulida taxlil kilish.

MA`RUZA – 1

ELEKTROKIMYOVİY ANALİZ USULLARI

Reja:

1. Konduktrometriya
2. Kulonometrik analiz
3. Polyarografiya
4. Potensiometriya
5. Elektrikdoriy analiz usullari tugrisida umumiy tushunchalar.

KONDUKTROMETRIYA usulida eritmaning elektr o'tkazuvchanligi elektroliz vaqtiga bog'liqligining egri chizig'ini ekvivalent nuqtasi oralig'i. Eritmaning elektr o'tkazuvchanligini ionlarning konsentrasiyasiga bog'liqligidan foydalananib aniqlanadi. Ushbu metod keng tarqalmagan, chunki eritmada tuzlarning umumiy konsentrasiyasi yuqori bo'lganligi sababli ko'rsatilgan bog'liqlik kerakli natijalarni to'g'ri berolmaydi. Qisman xolatlarda eritmada elektr o'tkazuvchanlikni reaksiya maxsulotlari va titrlanayotgan ionlarning xarakatlari o'zgarishina shart-sharoitidan foydalinish mumkin. SHunga qaramasdan kislota ishqorni titrlashda ishonchli bog'liqliklarni olish mumkin. Egri chiziqli bukilish nuqtasini topishd konduktrometriyani turli xillaridan foydalilanadi, ba'zi xollarda samonises bilan qo'shib foydalilanadi.

KULONOMETRIYA Kulonometrik analiz elektrokimyoviy usullar guruxiga tegishli bo'lib, aniq analiz usuli xisoblanadi. Ushbu usul eritmadi elektr miqdorini o'lchash asosida amalga oshiriladi. Analiz qilinayotgan moddaning elektrolitik qaytirilishi(yoki oksidlanish) jarayoni 100% bo'lganda ketadigan elektr miqdori asosida topiladi. Kulonometrik titrlash ishonchli va to'g'ri natijalarni beradi. Elektr miqdori kulonlarda ya'ni (K_1 , A S) da aniqlanadi, shuning uchun analizning nomi kulonometriya deb ataladi.

Elektroliz jarayonida hosil bo'lgan moddaning miqdori bilan sarflangan elektr miqdorining bog'liqligi Faradey qonuni asosida qayd qilingan va quydagi formula bilan izohlanadi.

$m = M \bar{t} / nF$

bu erda

m -reaksiyaga kirishgan moddaning massasi, grammlarda.

M -moddaning molyar massasi g/molda.

\bar{t} -zanjirdagi tok kuchi, A

\bar{t} -elektroliz vaqtiga, sekund

n -reaksiyada ishtirok etgan 1 molekul aniqlanayotgan moddaning

F -o'zgarmas Faradey soni, 96500 kl/mol yoki (A S/mol)

Kulonometriya 2 turga bo'linadi.

- 1) Agar tok kuchini kontrol qilinsa to`g`ri elektroliz xisoblanadi va amperostatik kulonometriya deyiladi.
 - 2) Agar umumiy elektroliz vaqtida tekshirilayotgan tok kuchi kulonometrik titrlash asosida olib borilsa umumiy amperostatik kulonometriya deyiladi. To`g`ri kulonometriya xam kulonometrik titrlash xam analitik kimyoda, noorganik moddalarni aniqlashda keng qo`llaniladi.
- Kulonometrik titrlash organik birikmalarini analizda ham ishlatiladi. Ushbu analiz asosida yuqori sezgirlikda ishlaydigan gaz analizatorlari ixtiro qilingan va xozir ko`pgina kimyo korxonalarda, zavodlarda vodorod, kislorod, suv, uglgrod, azot, oltингugurt oksidlarini, galogenlarini va ularning xosilalarini aniqlash uchun ishlatilmoqda.

POLYAROGRAFIYA-Malumki eritmalarini elektroliz jarayonida tok kuchini o`lchashda elektrolitik klemalardagi kuchlanish xam o`zgarib noldan tanlangan qiymatgacha o`zgaradi. Ushbu xolatda tok kuchi klenmadan o`tgan xamma kuchlanishlarni qiymatlarini nazorat qilish va uni voltampermetriya deyiladi. Ma`lum sabablarga ko`ra quo`idagi ko`rildigani elektr analitik aniqlashni indikator sifatida suyuq simob elektrodini foydalanish bilan voltampermetriya usuli polyarografiya usuli deb yuritila boshlandi. Polyarografik analiz o`tkazish uchun ikki elektroddan iborat bo`lgan zanjir. Ulardan birining yuzasi ikkinchisiga qaraganda bir necha bor katta va ularga tashqi manba`dan potensiallar farqi bilan tok beriladi. Potensiallar farqini noldan 2 gacha va 2dan 3voltgacha bir tekis o`zgartiriladi va zanjirdan o`tgan tok kuchlanishi bilan bog`liqligi asosida tegishli chiziq tuziladi.

Elektrodlordagi potensiallar ayirmasi $\Delta E = E_a - E_k$ tashqi manbadan qo`yilgan kuchlanish E ga tengdir. Potensillar ayirmasi tokni manbadan berilgan kuchlanishga teng bo`lgani uchun $E_\Delta = \text{const}$, ya`ni o`zgarmas bo`ladi. $E_k = -E$.

SHunday qilib koordinata sistemasidagi tok kuchi bilan potensiallar ayirmasi jarayonlarni o`zgarish tezligi xarakterlaydi.

Rasm. O`zgarmas tokli polyarogramma (polyarografik to`lqin) 1-qator jarayon uchun; 2-qaytmas jarayon uchun ipr-chegechalashgan tok kuchi; $E_{1/2}$ yarim to`lqinning potensiyali

POTENSIOMETRIK USUL- Potensiometriya analiz usli elektrokimyoviy klenmadagi elektr yurituvchi kuch bilan analiz qilinayotgan etirmadagi aniqlanayotgan moddaning konsentrasiyasi bog`liqligi tekshiriladi. Ideal xolatda bunday bog`liqlik Nernst tenglamasi bilan yoziladi

$$E = E^{\circ} + \Theta/n \lg a$$

Bu erda E -yachevkadagi elektr yurituvchi kuch(zanjirdagi)

E° –shu temperaturadagi o'zgarmas kattalik;

Θ -2,3 RT/F R-gazningio'zgarmas kattaligi, T-absolyuttemperatura, G`-faraz konstantasi 96500.

n-elektronlar soni qabul qilinayotganlari (+) yoki berilayotgan (-) bir molekula analiz qilinayotgan modda uchun. a- aniqlanayotgan moddaning faolligi(ionning).

Potensiometrik yacheyska 2 ta elektroddan iborat bo'lib, ulardan biri to'g'ri potensialga yoki kosvenko aniqlanayotgan moddaning konsentrasiyasini bog'liq bo'lib indikatorli elektron deb ataladi.

Ikkinchi elektrod esa indekatorli elektrodnii potensialini o'lchaydi va solishtirma elektrod deb ataladi.

Ionlar konsentrasiyidan to'g'ridan to'g'ri elektronlarning potensiyaligi bog'liq bo'lsa, ushbu elektrodnii potensial aniqlovchi deb ataladi.

Tuz ko'priklari KCl dan tashqari KNO_3 , NH_4 , NO_3 , $RbCl$ moddalarini xam elektrolit sifatida ishlatish mumkin.

Savollar

1.

MA`RUZA - 2

OPTIK IZLANISHLAR ASOSLARI.

Reja:

1. Kirish
2. Buger-Lambert-Ber konuni
3. Ultrabinafsha(UB) spektroskopiya
4. Asosiy sinforanik birikmalarni spektrlari
5. Spektral uskunaning prinsipial sxemasi

Organik moddalarning tuzilishi va reaksiyaga kirishii kooiliyatini sintez kilingan maxsulot tarkibini urganishda fizik kimeviy tadkikot usullari eng muxim ma`lumotlarni beradi. Molekulaning tuzilishi, fazoviy xolati, fizikaviy doimiylklari va boshka kursatkichlarni aniklashda fizikaviy tadkikot usullarining bir kancha turlari ishlatiladi. Ayrim usullar tarkalmagan bulib, lekin ulardan olinadigan natija kimyo fani uchuy axamiyatlidir. Masalan, gaz elektronografiyasiga mikrotulkinli spektroskopiya usullari shular jumlasidandir.

Kimeviy tadkdaotlarda keng tarkdigan va amaliy jixatdai axamiyatga ega bulgan usullardan optike (ultrabinafsha, infrakizil), radiospektroskopiya (yadro magnitrezonansi, elektron paramagnit rezonansi) va mass-spektrometr xisoblanadi. Molekulaning tuzilishi, fazoviy tadkikrt usullarin ikki kismga bulish mumkin. Birinchi kismga optik va radioskop usullar, ikkinchi kismga esa molekulaning geometrik tuzilishini va fazoviy xolatini aniklovchi usullar kiradi.

Elektromagnit nurlarning yutilishi molekulalarning umumiyligi xisoblanadi, ammo yutilish xodisasi tanlanish xususiyatiga egadir, ya`ni ma`lum tulkin uzunligidagi nurlar molekula tomonidan kuchli yutilishi mumkin, boshka tulkin uzunligidagi nurlar esa kuchsiz yoki butunlay yutmasligi mumkin. YUtilish doirasi spektr chizigi deyiladi. Ma`lum molekulaning yutilish spektri ushbu molekula uchun xakterli buladi va boshka molekula tomonidan (tuzilish jixatidan yakin bulgan takdirda xam) kayd etilmaydi. Ammo organik birikmalarda butun molekuladan fakat ma`lum gurux atomlar elektromagnit nurlarni yutishi, molekulaning boshka kismida esa nurlarni yutmasligi mumkin. Bir xil guruxlarning nurni yutishi esa, xar xil molekulalar tarkibida joylashishiga karamasdan, keskin fark, kilmaydi. SHuning uchun xam noma`lum moddalarning tuzilishini urganishda uning spektrini ma`lum tuzilishga ega bulgan molekulaning spektri bilan takdoslash kerak.

Elektromagnit nurlar ikki xil tabiatga-tulqin "va zarracha xususiyatlariga egadir, ularning tarsalishi tulz-din uzunligi va chastotasi bilan belgillanadi. Nurlarning tarkishli va yutilish energiyalari kvantlardan iborat buladi va kuyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\Delta E = h\nu = h(c/\lambda)$$

h-Plank doimiysi / $6,5 \times 10^{-27}$ erg.s/;

v-tebranish chatotasi;

s-yoruglikning bushlikdagi tezligi (3×10^{10} sm/sek)

λ -tulkin uzunligi

Tenglamada ifodalanganidek, kvant energiyasi tebranish chastotasiga tugri proporsional, tulya,in uzunligiga esa teskari proporsionaldir.

Atom va molekulalarning energetik x,olatlarni urganish uchun ma`lum chastotada energiya darajasining fark,ini anikdash kerak:

$$V = /E_1 - E_2/ \quad h = E_{1,2}/c$$

Moddaning tadiqaridan berilgan energiyani kabul kilishi natijasida jadalligi oshadi, ya`ni birinchi navbatda molekulaning simetriyasi, geometriyasi» elektr xossalari va bonsha xususiyatlari uzgaradi. Energiya uzgarishning chegarasi xar xil usullar uchun xar xil bulib, bir-biridan bir kdncha darajaga fark, kiladi. Bu esa kimoviy boglarda buladigan xar xil uzgarishlarni - tebranuvchan, aylanuvchan, elektron, kutblanish va boshka uzgarishlarni farklashga imkon beradi. «

Tulsin lar soni asosan sm-1 ulcham birligiga eta bulib, chastota va energiya kymatiga tugri proporsioialdir, shuning uchun xam mutlok, chastotaga nisbatay kup ishlatiladi.. 2-jadval.

Masalan, 300 mmk./ZOOO A/ moc keladigan tulkinlar soni = $333\text{sm}.$ tulkin chastotasi esa 1×10^{15} sekdir. Inson elektromagnit tulkinlarning 400-750 mmk. kabul kiladi.

Xosil kilish usullariga karab sperktrlar uch xilga bulinadi yutilish, tarkatish, sochish. Ularning spekrt chizikdarini jadalln molekulalar soniga va kvant mexanikasi koidalari asosida buladi g`utishlar extimoliga boglik buladi. Spektr chiziklarning kengligi shakli molekula kursatkichlarining yigindisiga va mos xususiyatlariga boglik buladi.

Elektromagnit tulkin larining mux,im birliklari.

Spektrlar	CHastotalar,Gs	Tulkin uzunliklari	Ulcham birliklari
YAdro gamm rezonansi	1018-1021	3nm	mm/s
Rentgen nurlari	1017-1018	3nm-30nm	eV
Fotoelektron	1014-1016	3nm-700nm	eV
Elektron	1014-1016	3nm-700nm	nm
Tebranuvchan	1012-1014	3mnmm-3mm	sm-1
Aylanuvchan	1010-1012	3sm-0,03mm	MGs
Epr	109-1011	-3sm	MGs
YAMR	107-108	-5m	MGs
YAKR	106-109	30-300m	MGs

Tulkin uzunligi va chastotani ishlashda ishlatiladigan birliklar

Tavsif	Ulchash birligi	Kistarilgan belgisi	Ta`rifi
Tulkin uzunligi	mikron	mk	$1\text{mk}=10^{-4}\text{sm}=10^{-6}\text{m}$
	millimikron	mmk	$1\text{mmk}=1\text{nm}=10^{-7}\text{sm}=10^{-9}\text{m}=$
	angstrom	A	$1\text{A}=10^{-8}\text{sm}=10^{-11}\text{m}$
CHastota		sek-1	1sekundagi
Tulkinlar soni		sm-7	1sm tulkinlar soni

Buger-Lambert-Ber Qonuni.

Elektromagnit tulkinlarining erimada tarkalishdagi asosiy xususiyatlaridan biri intensivlik bulib, vakt birligida maydonдан ugayotgan kvantlar soniga boglik kattalikdir. Yoruglikning yutilishi tanlash xususiyatiga ega bulganligi uchun, yoruglik moddaning rangsiz eritmasidan utganida ma`lum tulk,in uzunligiga ega bulgan nurlar yutiladi, boshka tulkln uzunligiga ega bulgan nurlar esa yutilmasdan eritmadan utib ketadi. Ushbu jarayon mikdoriy jixatdan oadiy yoruglik nurlarining uringa monoxromatik (bir xil kvant energiyalariga, yoki bir xil tulkdn uzunliklariga ega bulgan) nurlardan foydalanish kerak. Bu xrlda yutilish birinchi tartibli oddiy tenglama asosida buladi :

$$\ln \frac{J_0}{J} = k \cdot n$$

J₀ J –tushayotgan va utayotgan nurlar intensivligi

n-yoruglikni yutayotgan moddaning mollar soni

k-yoruglikni yutayotgan moddaning tabiatga boglik bulgan doimiylik.

Doimiylik kiymati tulkin -uzunligiga boglik buladi . Moddalar eritmalarining konsentrasiyasini kursatuvchi h – idishchadagi eritmaning molyar konsentrasiyasi S va eritma k;alinligi l - ga proporsional buladi (Lambert-Ber k;onuni). Bu xrlda tenglama kuyidagicha uzgaradi (odatda unlik logarifma ishlatiladi):

$$\lg \frac{J_0}{J} E \cdot c \cdot l$$

Tenglamaning chap tomonidagi kismi eritmaning nur yutish kobiliyatani kursatadi va optik zichlik deb nomlanadi. Proporsionallik koeffisienta / E / yutilishining molyar koeffisienta deyiladi va 1 sm kalinlikdagi, konsentrasiyasi 1 mol/l bulgan eritmadaan utgan nuring yutalishini kursatadi. YUtilish ulchamsiz kattalik bulganligigi uchun E klimata Sx 1 ga teskari kattalik kiymatiga ega bulishi kerak. Agar konsentrasyani /S/ mol/l, eritma kalinligini / 1 / sm-da ulchansa, E-ning siimati d x mol x sm. bilan ifodalanadi. Eritma Lambert-Ber konuniga buysunganida, ma`lum kdlinlikdagi kavatning optik zichligi modda konsentrasiyasiga tugri chizik bilan boglik ravishda uzgaradi. Bu esa mikdor jixatdan taxdil olib borishga imkon beradi. Eritmaning Lambert-Ber krnuniga buysunmasligi kuyidaш xollarda sodir bulishi mumkin: a) molekula eritmada xar xil tautome shaklda bulganida; b) modda molekulalari uzaro yoki erituvch molekulalari bilan ta`sirlashganida masalan, vodorod bog yoki assosiatlar xosil kilganida; v) asosiy va gallayongan xolatla urtasida issikdik muvozanati xolatida termoxromizm xodisasi amalda erigan moddaning erituvchi molekulasi bilan ta`sirlashish: keng tarkalgan xodisalaridan xisoblanadi. Lambert-Ber konuni fakat monoxromatik nurlar amalga oshishini xisobga olish kerak. Molekulalardagi energetik xolatlarning uzgarishi ma`lum tebranishlar chastotasida sodir buladi. Organik moddalarni tuzilishini organiшда kvant energiyalari bilan fark kiluvchi kuyidagi soxalar urganiladi:

1. Elektronlarni kuzgalgan xolatga keltirish uchun kup mikdorda energiya talab kilinadi, bu esa ultrabinafsha (UB) kurinadigan nurlar ta`sirida amalga oshiriladi (elektrspektroskopiyasi).

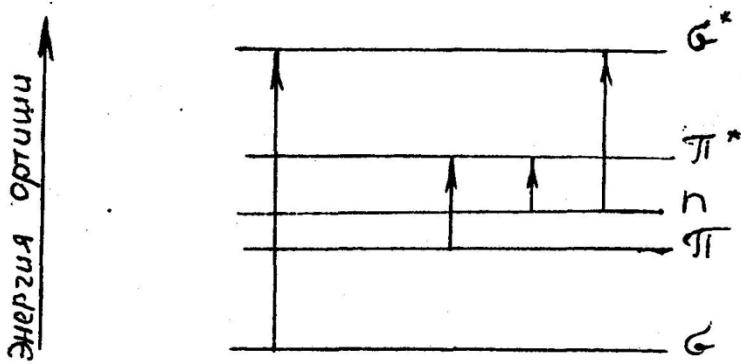
2. Molekulalardagi tebranuvchan xolat energiyasini uzgartir: uchun zarur boltan energiya. Bu energiya ta`sirida molekulada kimyoviy boglar uzunligidagi

uzgarishlar va valent boglar orasida burchakning uzgarishi sodir buladi . Ushbu uzgarishlar infrakizil soxada namoyon buladi.

3. Yadro sonlarining yo`nalishini uzgartirshn sarf buladi kam mikdrrdag`i energiya uzgarishlar radiotulkdga energiya kvartlari ta`sirida amalga oshirilishi mumkin). Molekuladagi energetik utishlar jixatidan ultrabinavsha kurinuvchan soxa urtasida asosan fark yuk.SHunday kilib, organik kimyo va texnologiyada keng ishlatil spektral usullar sifatida ultrabinavsha /UB/, infrakizil /IK/, yadromagnit rezonans (YAMR) spektroskopiyalari va mass-spektrometriya ishlatiladi. Endi yukorida kursatilgan fizikaviy usullarning nazariy asoslarini va organik molekulalar tuzilishini urganishda tadbik etish mumkin bulgan usullarini keltiramiz.

Ultrabinavsha (elektron) spektroskopiya.

Ultrabinavsha /UB/ soxa kurinuvchan nurlardan boshlanib, qiska to`lqin uzunligidagi rentgen nurlari (50 nm) soxasigacha davom etadi. Organik moddalar /UB/ va kurinuvchan nurlarni utishi natijasida elektronlar (valent bogini xosil k;ilishda ishtirok etuvchy elektronlar) biriktiruvchi orbitadan bushashgan orbitalarga ugadsh Molekulaning ushbu xrlati kuzgalgan xrlat deyiladi. Elektronlar yadroga tortishib turganligi sababli, ularni galayonlashtirish uchun Kuproq mikdorda energiya talab kilinadi. UB nurlarni xosil kiluvchi: elektromagnit nurlarning tulkin uzunligi 120-180 nm. tashkil etadi. Organik birikmalar UB soxada nurlarni yutish krbiliyatidan kam| bulgan soxa (uzok yoki vakuum "UB soxa deyiladi) va yakin UB soxa 200 nm| dan yuqrri bulgan soxa. Uzok UB soxadagi moddalarning yutilishiny urganish murakkab uskunalarini talab kiladii Avvalo bu soxada xavo tarkibidagi kislorod va azot UB nurlarni yutadi. SHuning uchun, ushbu soxada ishlaydigan asboblar vakuum kurilmaga ega bulishi kerak. Turli xildagi asboblar murakkabligi tufayli laboratoriya mashgulotlarida kam ishlatiladi. YAkin UB soxa ulchash uchun ancha kulayliklariga ega bulgan, amalda kup tarkalgan usullardan xisoblanadi. Bu soxada kvars shaffoflik xususiyatiga ega bulganligi uchun undan prizmalar va ulchash idishlarini tayerlanadi. Tekshirish uchun kerak buladi modda mikdori 0,1 mg ni tashkil etadi. SHu afzalliklari tufayli UB spektroskopiya kimyoviy moddalarning tuzilishini urganishda ishlatiladigan fizikaviy tadkikot usullarining eng kup tarkalgan turini tashkil etadi. Atom va molekulada elektronlar juda anik energiyaga ega bulgan orbitalarni egallaydi. Atom orbitalarining energiyalari kvant sonlarining yigindisi bilan ifodalanadi. Molekula orbitalari atom orbitalarining chizikli tuplami deb karalishi mumkin. Bu tuplam elektronlarning spini antiparalel yunalishga ega bulgan boglovchi orbital (normal xolat) va elektron spinlari paralel yunalishga ega bulgan bushashgan orbitadan (kuzgalgan xolat) tashkil topgan. Organik molekulalar va boglarni xosil kiluvchi elektronlar xamda tarkibida juftlashmagan elektronlar tutgan geterratomlardan elektronlar tashkil topali. Molekulalarda kuzgalgan xolatda ruy beradigan elektron utishlarini kuyidagicha ifodalash mumkin:



Energiyasi yukori kvantu $\delta-\delta^*$ utish uchun zarurdir, ya`ni oddiy boglarni kuzgalgan xolatga keltirish uchun yoruglik kvantining tulkin uzunligi kichik bulishi kerak, utishlarini sodir kilish uchun kerakli energiya kam mikdorda talab kilinadi, p-xolatdagи elektronlarning energayasi ya-xolatdagidan xam yukrridir va ularni kuzgatish uchun eng kam mikdorda sarf kilinmogi kerak. Bu xoldagi utishlar yakin UB soxada sodir bulganligi uchun amaliy ishlarda katta axamiyatga egadir. Molekula tarkibidagi UB soxadagi elektromagnit nurlarni tanlab yutadigan guruxlarga xromoforlar deyiladi. Xromoforlarga tarkibida kush bog yoki geteroatom tutgan moddalar misol buladi. Xromofor guruxlar organik modda tarkibida xar xil xolatda joylashish mumkin, lekin xromoforming UB soxada yutishi oddiy molekulada yoki tuzilishi jixatdan murakkab boltan molekulalarda xam amalda bir-biriga yakin boltan tulkin uzunliklarida elektromagnit nurlarini yutadi. Xromofor guruxlarining xar xil kimyoiy tasirlashuviga karab UB soxada xosil kdladigan yutish maksimumlari uzgarishi mumkin. YUtish maksimumining tulkin uzunligi uzun soxaga siljishi bataxrom siljish deiladi, kiska soxaga siljishi esa gipsoxrom siljish deb ataladi. Ayrim xromoforlarning UB soxada yutilishi 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadval Alovida joylashgan ayrim xromoforlarning UB soxada yutilishi

Xromofor gurux	mak nm	maks.	Utishlar	erituvchi
Etilen SN ₂ =SN ₂	165	15000	P-P	Gaz
	193	10000		
RSN=SN ₃	177			
RSN=SN-trans	180			
-sin	183			
Asetilen NS=SN	173	6000	P-P	Gaz
Karbonil/SN ₂ /=2S=S	190	1900	P-P	N-geksan
	280	15	n-P	

SN3=SN=O	290	16	n-P	Geptan
Karboksil SN3SOON	204	80	n-P	
Azometin S=N /asetoksim/	190	8000	n-P	Suv
Nitril –S =N/asetonitril/	180	-		
Aeo - azometin	347	45	n-P	Dioktan
Nitroeo – nitrozobutan	300	100		Efir
	665	20		
Nitrat – SO2 /etilnitrat/	270	12	n-P	Dioksan
Nitro – O2/nitrometan/	271	19	n-P	Spirit
Nitrit – SO/amilnitrat/	218x5	1120	n-P	Petroleyniy
	346x5	/keng/	n -P	Efir
Sulfosid /siklogeksilmetilsulfoksid/	- 210	1800		spirt
Sulfon - /dimetilsulfon/	180	-	-	

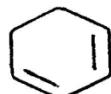
KIMYOVİY BIRIKMALARNING ULTRABINAFSHA SPEKTRI

Tuzilishi tekshirilayotgan modda UB soxada /200-800 nm/ k maksimumiga ega bulmasa, modda tarkibida dien, polient sistemalarining, aromatik va karbonil gurux yukdigidan dalolat beradi.

Dien-sisgemalari. Tutashgan dienlar uchun P- P utishga bulgan yutish 215-270 nm sodir buladi. Spektr chizigshgang xrlati v, intensivligi dienning tuzilishigagina boglik buladi . Dienning UB soxada yutishi konformasiyasiga boglik buladi. Trans konformasiyalı dienning yutishi konformasiyasiga boglik buladi. Trans konformasiyalı dienning yutish maksimumi sis-diendan pastrok soxada mavjud buladi /3-jadval/. Molekulada kushboglarning joylashishiga karab izomer birikmalarni bir-biridan fark kilish mumkin.



$$\lambda_{\text{макс.}} = 200 \text{ нм}$$



$$\lambda_{\text{макс.}} = 258 \text{ нм} \quad \epsilon = 7200/$$

Dien birikmalarning UB soxada yutishga molekuladagi alkillar radikalining mikdori, kushni siklik guruxlarning soni ta'sir kiladi. Ushbu ta'sirlarning kiymati Vudvord formulalari aniklanadi:

$$\lambda_{\text{макс.}} = 217 \div 5 \times A \div 30 B \div 5 C$$

Formuladagi A - alkil guruxlarning soni, V - tutashgan boglari mikdori, S - ekzosiklik boglarning soni.

Vudvord formulasi Vudvord koidasi asosida ishplataladi: kup bogdan aloxida joylashgan alkil guruxi moddaning UB soxadagi yutishiga ta'sir kilmaydi; dien sistemasiga bir yoki turt xolatda joylashgan alkil gurux bataxrom siljish xosil kiladi /7-10 nm gacha/ ikki yoki uch xolatdagisi esa 3-4 nm gacha. Vudvord formulasi asosida dienlar uchun xisoblab topilgan yutilish maksimumi amalda topilganidan -5 nm ga fark kiladi.

Polienlar. Molekulada tugashgan kush boglar sonining oshishi UB soxada bataxrom siljishga olib keladi. Kushimcha kush boglar uchun yutilish maksimum taxminan 50,40,30,25 va 20 nm kiyimatlar yangi kiritilgan xar kush bog uchun kushiladi.

4-jadval

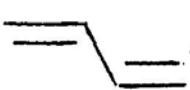
Organik moddalarning UB spektri /200-800 nm/ ma'lumotlari

Maksimumlar soni	Maksimumlarning tavsifi	Molekula tuzilishi tugrisida xulosa
1	2	3
0		Molekula tarkibida xromofor guruxlar yuk/kush boglar, aramatik xalka tutgan birikmalar va karbonil, nitro guruxlari
1	200-225 nm /E10000-15000/	a,v-tuyinmagan karbon kislotalari va ularning xosilalari
	215-235nm /E10000-15000	Siklik va asiklik dien birikmalar (kushbog mustaxkamlangan trans konfiguratsiyaga ega)
	240-270 nm (E 3000-8000)	Sis konfiguratsiyali siklik dien
	275-290 nm (E 15-25)	Tuyingan aldegid yoki keton

	270-370 nm (E 50000-150000)	Tarkibidagi 3-6 tutashgan kushbog tutgan polien
	400-470 nm (E 150000-180000)	Tarkibida 7-12 tutashgan kushbog tutgan polien
2	200-230 nm (E 7000-9000)	Benzol xosilalari
	260-280 nm (E 200)	
	200 nm (E 500)	
	276-280 nm (E 20)	a,v-Tuyinmagan aldegid yoki keton
	200-230 nm (E 12000-20000)	
	320-340 (E 20-40)	Nitrobirikmalar
3	Uch maksimumga ega bulgan sistemalar	Xromoforlar bilan tutuashgan aromatik xalka, kup xalkali aromatik birikmalar

5-jadval

Dien va polienlarning UB soxada btilish maksimumini xisoblash usuli bilan aniklash

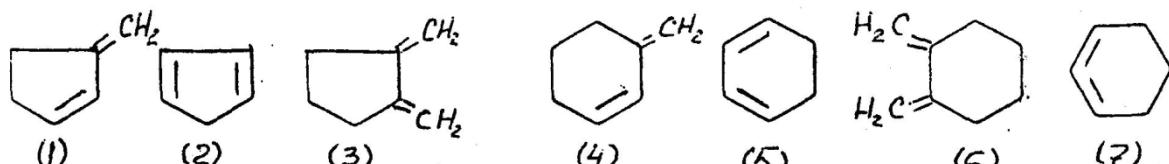
 /транс/, $\lambda_{\text{o}} = 217 \text{ нм}$  /цис/, $\lambda_{\text{o}} = 253 \text{ нм}$						
Urin almashgan guruxi	Nm		Urin almashgan gurux	Nm		
	Gurux oxirida			Gurux oxirida		
	Joylashsa	Joylashmasa		Joylashmasa	Joylashmasa	
Br,Cl	10	5	C –C bogi			
C-CO-CH ₃	0	0	Zanjirni uzaytirsa	30	-	
C-P	25	5				
S-P	30	-	Alkil radikali	5	-	

N(N)2	60	-	Oxirgi kushbogda sis almashsa ekzosiklik bog	5	5
-------	----	---	---	---	---

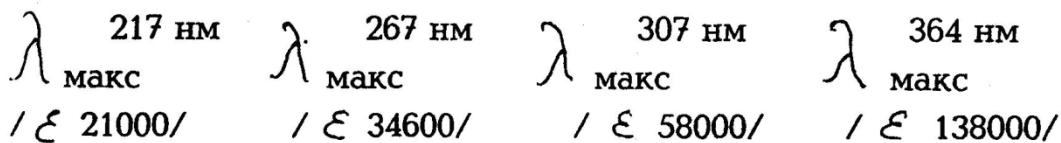
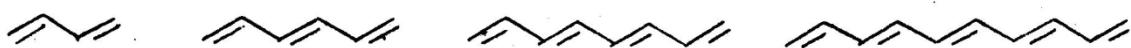
6-jadval

Asosiy dien sistemalarining UB soxada yutilish maksimumlari

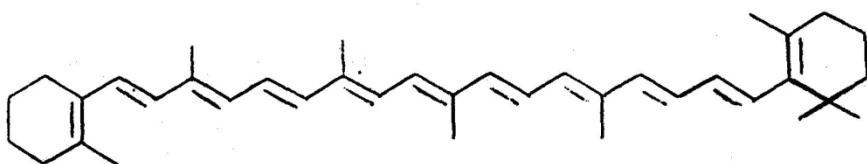
№	Xromofor	Maks/nm/	
1	3-Metilensiklopenten-1	234	14000
2	Siklopentadien – 1,3	240	3400
3	1,2-dimetilendiklopentan	243	12000
4	3-metilensiklogeksan	231	19800
5	Siklogeksadien – 1,3	258	7200
6	1,2-dimetilensiklogeksan	243	12000
7	Sikloheptadien – 1,3	248	76000



Масалан:

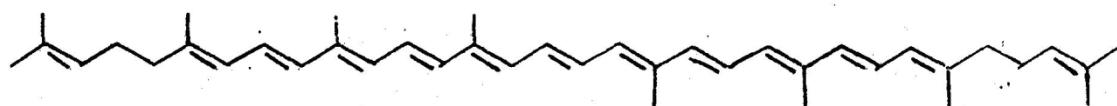


Molekulada тутаңган күш бодларнинг ошиши yutilish maksimumini kurinuvchan соxагача siljitadi, natijada modda rangli tabiatga ega buladi . Masalan, δ -karotin va likopin tuzilishlarni kurib:



$\lambda_{\text{макс}}$ 452 нм / E 140000/

Сарик рангли
II туташган қүш бол



$\lambda_{\text{макс}}$ 474 нм / E 186000/

Кизил рангли
II туташган қүш бол

Moddalarning UB' soxada yutish maksimumi asosida molekula tarkibida polien sistema ishtirok kdlishini va tutashgan kush boglarning sonini aniklash mumkin. Karbonil guruxi. Tarkibda karbonil guruxi tutgan moddalar: aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalari va ularning xosilalari tabiatda va sintetik kimyoda keng tarkalgan birikmalar xisoblanady. Tuyingan aldegid va ketonlar uchun λ maks 275-290 им ni tashkil etadi va yutilish p - p* utishga moe keladi. Bu utish simmetry buyicha takiklangan bulganligi uchun maksimum kuchsiz buladi / E — 15-20/.

Aldegid va ketonlar uchun yutit chizipgaing xrlatiga erituvchining tabiatini ta'sir kiladi. Karbonyl gurux bilan vodorod bog xocil kiluvchi erituvchilar yutilish maksimumini gipsoxrom siljishga olib keladi. Bunga sabab, vodorod bogining-orbitalning energetik xolatining pasaytirishidadir. Xar xil tabiatga ega bulgan erituvchilarining ishlatganimizda maks kuyidagi kiyatlarga ega buladi : etalon /O/, suv /-7/g uglevodorodlar /-ll/, dioksan /-5/. Karbrnil rypyx tarkibidagi kislorod atomida ikki juftlashmagan elektronlar mavjud. Kislotali muxitda aldegid va ketonlarning UB soxada yutilish maksimumi yukoladi, chunki kislorod atomi protonlanip xodisasiga uchraydi. Bu xol yutilish chizigining n-P* tezliklidan dalolat beradi. Tuyingan aldegidlar va ketonlar tarkibidagi karbonil gurux yutilish intensivligining kichikligi ayrim xollarda spektrda aniklash paytida kiyinchilik tugdiradi. Tuyinmagan aldegillar va ketonlar. UB soxada bu birikmalar uchun yukori intensivlikka ega bulgan va kam intensivli utishlar sodir buladi. Karbonyl guruxga xosil bulgan utish Tuyingan aldegid va ketonlarga nisbatan tulgaa uzinligi yukori bulgan soxada namoyon buladi. Kush bogga alkil guruxi joylashtirilsa, yutilish maksimumini ~ 10 nm yukori kiyatlilik soxaga siljitadi.

7-jadval

UB spektroskopiyada ishlataladigan ayrim erituvchilarining kursatgichlari

Erituvchi	nm	589,3 nm	E /20-25S/	Suyuklanish xarorati	Kaynash xarorati	Zichligi r/sm ³ /20s/
Suv	196	1,3330	78,5	0	100	0,9982
Metil spirti	210	1,3288	35,6	-97,8	64,6	0,7918
Etil spirti	207	1,3610	24,3	-117,3	78,6	0,7893
Xloroform	246	1,4460	4,8	-63,5	61,2	1,4890
Aseton	331	1,3591	20,7	-94,8	56,2	0,7910
Dioksan	215	1,4224	2,2	11,8	101,3	1,0337
Benzol	280	1,5011	2,3	5,5	80,1	0,8790
Geksan	199	1,3749	1,9	-95,3	68,7	0,6490
Siklogeksan	211	1,4263	2,0	66	89	0,7787

8-jadval

Juftlashmagan elektronli atom tutgan Tuyingan birikmalarining UB spektridagi ma'lumotlar

Birikma	maks,nm	E maks
>N(CH ₃) ₃ N	199	3950
Piporidin	200	4000
>O CH ₃ CH	210	200
>S (C ₂ H ₆) ₂ S ₈	194,215	4600,1600
-S-S- (C ₂ H ₃) ₂ S ₂ 8	250,194	5500
-Cl CH ₃ Cl	273	3800
-Br C ₃ H ₃ Br ₈	208	300
-J CH ₃ J ₈	259	400

α -erituvchi geksan yoki geptan, boshka lari par xolatida olingan spektrlar.

$\alpha\delta$ -Tuyinmagan karbon kislotalar. Karbon kislotalarida utishga xos bulgan (karbonil guruxi uchun xos bulgan) kuchsiz intensivlikdagi, 200 nm da maksimum

bulib, kuchli intensivlikka ega bulgan $\pi \div \pi^*$ utishga tegipli bulgan maksimum sodir buladi :

SH2 = SN – SOON maks /izooktanda/ 200 nm / E 10000/.

Kush bogga nisbatan λ - xolatda joylashgan uglerod δ -xolatda esa, ~ 5 nm tulkin uzunligi yukori soxadagi maksimum paydo buladi. Birikmalarning UB soxada yutishiga karab, ularning $\alpha \delta$ Tuyinmagan karbon kislotalarga yoki ularning xosilalariga tegishli ekanini xamda kushbogdagi urinbosarlarning tabiatini aniklash mumkin.

Nitrogurux . $\pi \div \pi^*$ utishga xos bulgan yukori nntensivlikka ega bulgan yutilish sodir buladi / λ maks 200 nm, E = 5000/, ga xos utish kuchsiz intensivlikka ega / λ maks 276 - 280 nm, E = 15-35/. Tarkibida karbonil guruxi tutgan moddalarga xos boltan yutilishdeklar, nitroguruxlar uchun ikkinchi elektron utishning yutilish maksimumi erituvchilarining tabiatiga boglik buladi ; kutbli erituvchilarda yutilish maksimum to`lqin uzunligi qisqa soxaga /gipsoxrom/ siljiydi. Umuman, nitroguruxning UB spektri moddalarning tuzilishi tugrisida kam ma`lumot beradi.

Aromatik birikmalar. YUkorida kursatilgan moddalarning UB soxadagi spektrlarda aromatik birikmalarning UB spektri

λ	Макс /гексан/	
Фуран	2000	/ ϵ 10000/, 252 / ϵ I/
Тиофен		235/ ϵ 4500/
Пиррол	210	/ ϵ 15000/, 350/ ϵ 300/
Пиридин	195	/ ϵ 7500/, 250/ ϵ 2000/

Keltirilgan ma`lumotlar Tuyinmagan geteroxalkali birikmalarning UB soxada yutishi benzol molekulasining yutishiga yakinligidan dalolat beradi.

Ma`ruza-3

INFRAQIZIL (IQ) SPEKTROSKOPIYA

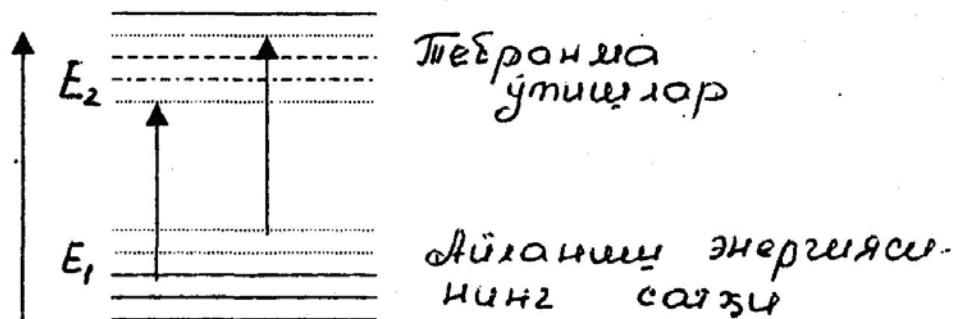
Reja:

1. Infracizil spektrofotometr.
2. Infracizil spektr.
3. Guruxlarni xarakterlovchi tebranishlar.
4. Organik kimyoda infraqizil spektroskopiyani qo'llash.

Molekuladagi atomlarni kuzgatish uchun etarli energiya mikdori elektromagnit tulkinlarning IK soxasiga mos keladi. Molekuladagi tebranma satxlar kvatlangan bulib, ma'lum bir katgalikdagi tebranish chastotasi yoki energiya kiymatida sodir buladi. YOruglik kvantini kabul kilish natijasida molekuladagi tebranma xarakat asosiy energetik xolatdan kuzlangan xolatga utadi. Keyinchalik esa tebranma energiya aylanma energiya satxlarining uzgarishiga sarflanadi. Molekulaning umumiyligi energiyasini kuyidagicha ifodalash mumkin:

$$E = E / \text{elektron} / + E / \text{aylanma} / + E / \text{tebranma} /$$

Molekulada aylanma energetik satxlar uzaro yakin joylashadi va juda oz mikdordagi energiya molekula aylanishini uzgartirishga etarlidir. Aksincha tebranma xarakat energiyasi ancha yukori kiymatni tashkil etadi /rasmga karang/. Molekuladagi tebranishlar ikki xil spektrlerda namoyon buladi -utilish spektrleri /IK spektri/ va nuring kombinasion sochilish /KS spektri/. Nuring kombinasion sochilish spektri molekulaning engil fotonlarni zabit etish natijasida fotonlar energiyasining kupayish va kamayish natijasida molekulada buladi gan tebranma yoki aylanma xolat energiya satxining uzgarishiga asoslanadi. Keyinchalik zabit etilgan fotonlar yoruglik sochilish tarzida nurlanadi.



Energiya tebranma va aylanma satxlarning tasviri

Organik modidlarning IK spektri nozik yutilish chiziklarini sil kilmaydi. Bunga asosiy sabab, aylanish energiyasining uzgarish, lekulani tebranish energiyasining uzgarishi bilan bir vaktda sodir bulishidadir. Rasmida kursatilganidek, E1 va E2 tebranma satxlariga yonma-yon joylashgan aylanish satxlari boglik buladi. Bu xolda tebranish energiyasi uzgarishining xar bir xolatiga zinch joylashgan elektr chizikdari xosil bulishi kerak. Kup atomli molekulalar murakkab tebranishga xosligi bilan aniklanadi. SHu sababli, xisoblar ikki atomdan iborat bulgan lekulalar uchun ishlab chikilgan. IK spektrdagi yutilish soxalarini tiklash tajriba asosida olingan ma'lumotlarga asoslangan.

Molekula

uchun IK soxada asosiy tebranishlar valent va informasion tebranishlardir, molekuladagi atomlarning bog buylab eranishiga valent tebranish dyoyiladi va u u xarfi bilan belgilanadi. Valent tebranishning mexanik modeli sifatida ikki shartdan iborat sistemani faraz kilish mumkin. SHarlar molekuladagi eritmalarining, prujina esa kimyoviy bogni ifodalaydi.



Prujina 'chuzilganida yoki sikilganida sharlar garmonik tebranishlar bilan xarakat kiladi. Bu kuyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\nu = 1 / 2\pi \sqrt{f / m_r}$$

Formuladagi - tebranish chastotasi, F-bog mustaxkamligini ifodalovchi kuch doimiiligi, mr-sharlarning massasi, mr esa kuyidagi formula asosida xisoblanadi:

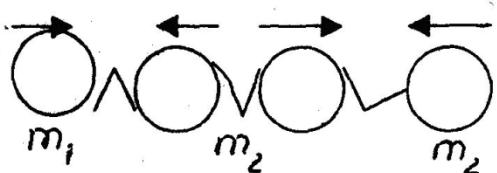
$$1 / m_r = 1 / m_1 + 1 / m_2 \text{ yoki } m_r = m_1 + m_2 / (m_1 + m_2)$$

Valent tebranish chastotasi atom masalalari va bog mustaxkamligi bilan aniklanadi. Massa yukjri bulsa, chastota kichik buladi, ya'ni:

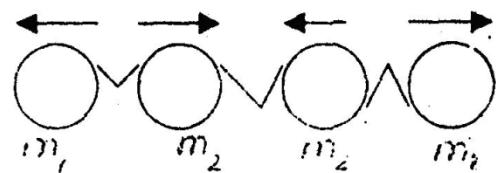
$$\nu C - C = 1000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu C - H = 3000 \text{ cm}^{-1}$$

Molekuladagi atomlar sononing kupayishi valent tebranishi murakkablantirishga olib keladi. 3 va 4 atomdan tashkil toptan molekulada 2 xil valent tebranishlar buladi: simmetriik v va antisimmetrik



Симметрик тебраниш

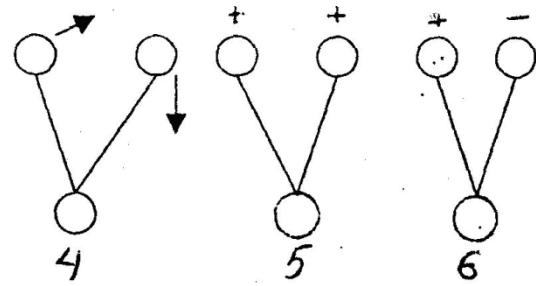
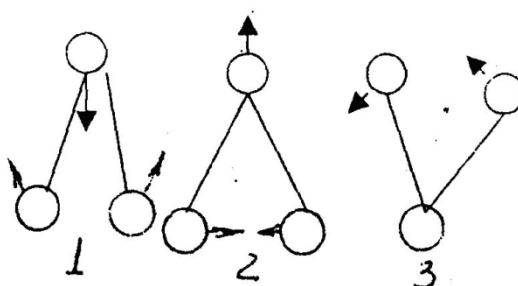


Антисимметрик тебраниш

Antisimmetrik tebraniish chastotasining kiymata simmetrik tebraniish chastotasi kiymatidan doimo yukori buladi.

Molekula valent burchaklari kiymatining uzgarishi deformasion tebraniish deb aytnladi.

Deformasion tebraniishni xosil kilish uchun valent tebraniishga nisbatan kam energiya sarf kilinadi va kam chastotada namoyon buladi.



Atomlarning molekulada xosil kiladigan deformasion



tebraniishlari: 1,2 - kaychisimon, 3,4 - mayatniksimon, 5 - aylanma, b -yarim doyra buylab / tekislikka perpendikulyar yunalishda ilgarilama xarakat, - teskari yunalishdagi xarakat /.

IK

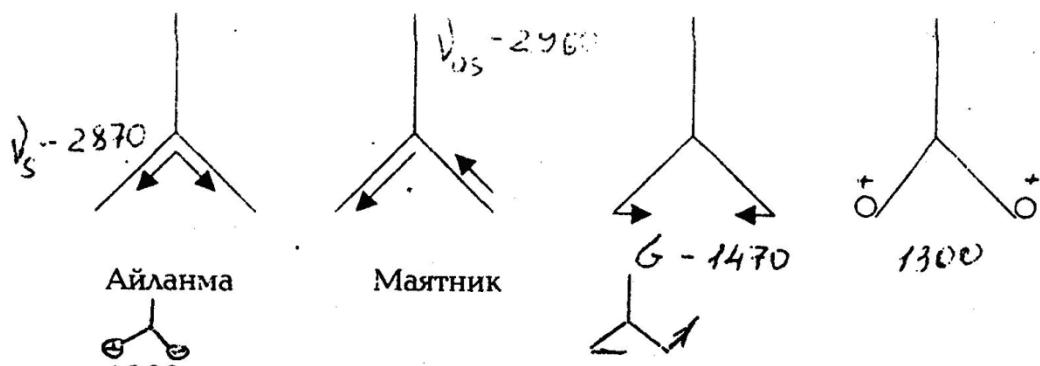
spektrometrlarnig optik kismlaridan bulgan eritma solinadigan idish, nurlarni buluvchi prizmalar tuzlardan tayyorlanadi, chunki shisha IK nurlar ta'sirida shaffofligini yukotadi. Asosan uchta prizma ishlatalidi: LIF /2000-3800 sm⁻¹; NaCl / 700-2000 sm⁻¹/ va KVg /400-700 sm L/. Boshka oralikda prizmalar shaffoflik xususiyatiga ega emas. IK spektri olinishi kerak bulgan namunalar eritma, tabletkalarda, vazelinda emulsiya xosil kilib yoki gaz xolatida ishlatalishi mumkin.

ASOSIY GURUXLARNING TEBRANISH TURLARI

S-N. Tuyinmagan, tuyingan va asiklik uglevodorodlarda valent tebraniish 2800-3000 sm⁻¹ da namoyon buladi . SNe = va SNz guruxlarning tebraniish turlari va ularga mos keluvchi chastotalarni kuyidagicha ifodalash mumkin:

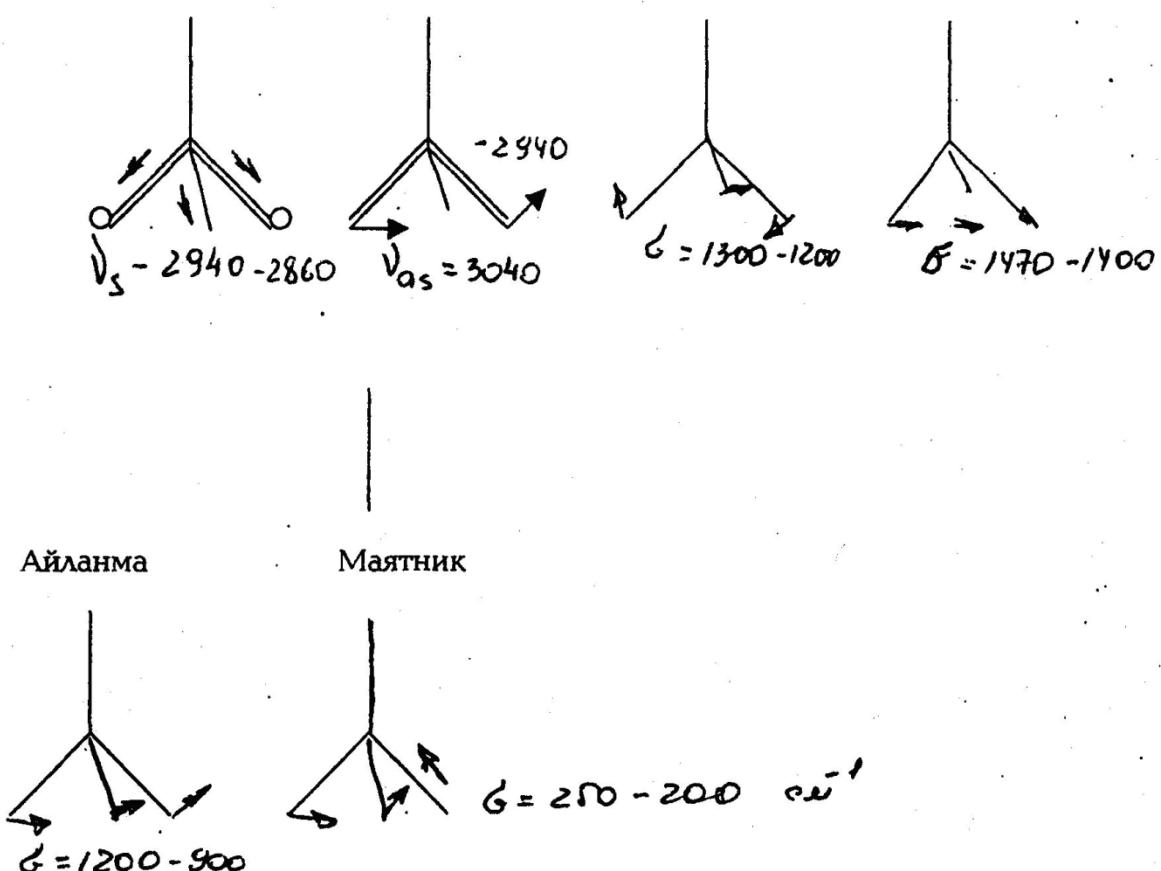
Валент тебраниши
-CH₂- Симметрик Антисимметрик

Деформациои тебранишлар
Кайчисимон Елпигичсимон



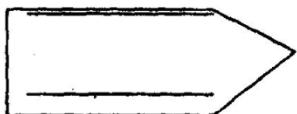
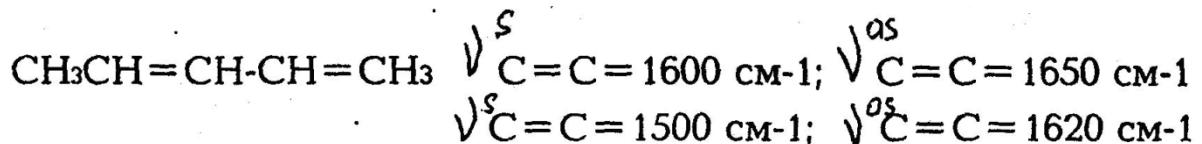
Валент тебраниш
-CH₃- Симметрик Антисимметрик

Деформациои тебранишлар
Кайчисимон Елпигичсимон



S-N bogiga xos yutilish xarakterlidir, ammo molekula tuzilishi tugrisida kam axborot beradi. Bunga asosiy sabab: I/C-H bogiga xos bulgan yutilishlar uzaro ta'sirlashishi mumkin; 2/ ayrim yutilish chastotalari bir-birining «ustiga» tushishi natijasida kuchsiz maksimumlar tarkibida S-N bogi yukligidan dalolat beradi. Polimetilen zanjirining tutashishi natijasida xosil bulgan sikloparafinlarda

IK soxasidagi yutilishi S-N Tuyingay uglevodrrodlarning yutish soxasida yakin buladi. Olti a`zolish sikloparafinlardagi SN2 ning yutishi 1470 sm⁻¹ dan 1452 sm⁻¹ ga surilib chikadi. Asosiy uzgarish xalkada kuchlanish bulganida masalan, 5 a`zoli xalkada sodir buladi va natijada valent tebranish chastotasi 3040 sm⁻¹ da namoyon buladi. Bu kiymat orkali murakkab moddalar tarkibida besh a`zolik xalka borligini bilish mumkin, aloxida joylashgan kush bogning valent tebranish chastotasi $S = S = 1600-1680 \text{ cm}^{-1}$ da sodir buladi. Simmetrii tuzilishga ega bulgan alkanlarning valent tebranish intensivligi kuchsiz buladi. Kush bog tugrisida ma`lumot $= SN = 3000-3100 \text{ cm}^{-1}$ sodir buladigan chastota bilan xam ifodalanadi. Deformasion tebranishlardan $=SN$ guruxlarning fazoviy joylashishni aniklashda foydalanish mumkin; sis-izomerlar 650-750 sm⁻¹, trans izomerlar esa 960-970 sm⁻¹ da namoyon buladi. Tutushgan dien sistemalar. 1500-1650 sm⁻¹ oraligida ikkita yutilish chizygini xosil kiladi, bular simmetrii; valent tebranishlarga mos keladi. Masalan:



Aloxida joylashgan kush boglarga nisbatan tutashgan dien sistemalarining IK soxada yutish intensivligi birmuncha yuqrri buladi, bu esa dien konfiguradiyasi trans xolatga ega bulganda yakkol namoyon buladi. Alkil guruxlarining dien sistemasiga joylashinsh valent tebranishlar chastotasining govori soxaga surilishiga olib keladi. Umuman, tutashgan kush boglarning molekulada bulishi IK spektr usuli bilan oson anikdanadi. Uch bog IK spektri yordamida oson aniklanadi, chunki - bu bog yutadigan soxada / VS—O=2100-2250 sm⁻¹/ boshka guruxlar amalda yutilish chastotasi xosil kilmaydi. Asetilendagi vodorod atomning alkil radikallarga almanyuni IK soxadagi yutishga ta`sir kd\adi: alkin-1-2100-2140 sm⁻¹, alkin -1,2 da esa 2190-2250 sm⁻¹ S-S bogga xos bulgan yutishning IK soxada intensivligi kuchsiz buladi.

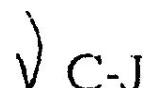
S-X. Uglerod-galogen bogiga xos yutilish past chastotali soxada namoyom buladi /780-490 sm⁻¹/, yukori intensivlikka ega bulganligi uchun oson aniklanadi.



550-850 cm⁻¹



515-690 cm⁻¹



500-600 cm⁻¹

C-F bogiga xos bulgan yutilish VC-F— 730-1350 sm alda namoyon buladi va S-O bogga xos bulgan yutilish bilan bir soxada xosil buladi . SHu sababli, bu ikkala gurux bir vaktida molekula tarkibida bulsa, spektrdan ularni ajratib olish aniklash kiyin.

Spirtlar, kislotalar va ularning xosilalari uz tarkibida gidroksil gurux tutadi.

IK soxada 3200-3600 sm⁻¹ intensiv yutilish boradi. Gidroksil gurux uglevodorod radikali tabiatiga karab, IK nurlarini xar xil soxada yutadi.

Birlamchi ON - 3640 sm

Fenoldagi ON - 3810 sm

Ikkilamchi ON - 3630 sm

Polimerlardagi ON - 3400-3200 sm

Uchlamchi ON - 3820 sm

Ikki, uch va Kup atomli spirtlar uzaromolekulalararo va molekulalar ichra vodorod bogi xosil kiladi. Bir atomli spirtlardan farkli ularok, Kup atomli spirtlarning suyultirilgan eritmalarida vodorod boglar uzilmaydi va IK soxada intensivligi kam va ajralmagan keng, chizikli kurinishda chastota xosil kiladi. O-N bogining deformasision tebranishi kuyidagicha buladi :

Birlamchi - 1050 sm⁻¹ Uchlamchi - 1150 sm⁻¹

Ikkilamchi - 1100 sm⁻¹ Fenol - 1200 sm⁻¹

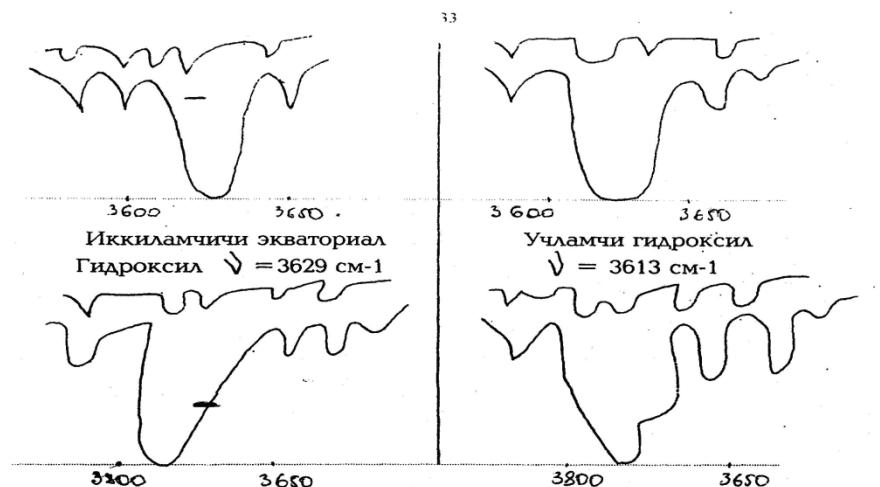
Xulosa kilib shuni kursatish kerakki, O-N bogini IK soxada oson topish mumkin va suyultirilgan eritmasining spektirini olib, molekulalar yoki molekulalar ichra vodorod bog xosil kilishda ipgarok ztishni aniklab berish mumkin. Bu esa uz navbatida moyekulshshng-fazovetg tuzilishini aniklshpga imkoniyat-beradi.

Бирламчи гидроксил

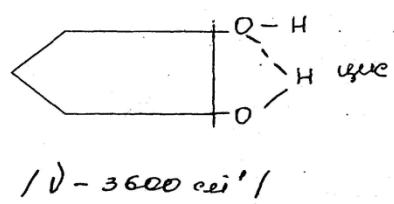
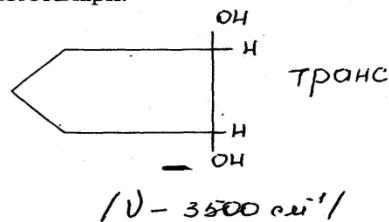
$\sqrt{ } = 3641 \text{ см}^{-1}$

Иккиламчиши аксиал гидроксил

$\sqrt{ } = 3635 \text{ см}^{-1}$



Хар хил турдаги гидроксил гурухларнинг ИК соҳадаги ютилиш частоталари:



$/ \nu - 3600 \text{ см}^{-1} /$

Dimer xosil kiluvchi karbon kislotalari VOH yutilish chizigani 2500-3000 sm⁻¹ da xosil kiladi va VC-H bilan bir soxada joylashadi. Kislota dimerlarining deformasion tebranishi / γ OH — 1200-1400 sm⁻¹ / keng shakldagi yutilish chizigidan iborat buladi .

S-O.. Ushbu-bog spirtlar va efirlarda bylib , IK soxada yukori intensivli yutish chizikdarini xosil kiladi /V S-O 1000-1275 sm- 1 /

YUtilish soxasi molekula tuzilishiga boglik buladi yani kushbog va aromatik xalka borligi ta`sir kiladi. Murakkab efirlarda ikki yutilish chastotasi sodir buladi: V COC 1025-1075sm⁻¹ V SOS 1200-1275 sm⁻¹. Bu soxada boshka funksional guruxlar IK nurlari yutilisha mumkin, bu esa spektrni urganishda kiyinch tugdiradi. YUKori intensivlikka ega bulgan uchun bu soxada yutilishni S-O-S bogi uchun xos deyish mumkin.

S-O. Karbonil guruxning valent tebranishi ushbu gurux kanday molekula tarkibida bulishidan katiy nazar, yukori intensivlik ega bulgan maksimum xosil knladi V G = O 1650-1850 sm⁻¹. Bu soxada bon`cha guruxlar yutish chizigini xosil kilmaydi. Xar xil moddalar uchun S = O guruxning chastotalari bir-biridan fark kiladi. Masalan:

Aldegid va ketonlar 1710-1750 sm⁻¹

Karbon kislotalar 1750-1770 sm⁻¹ (monomer)

Murakkab efirlar 1706-1720 sm-1 (dimer)

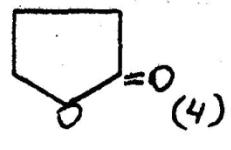
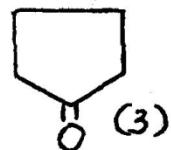
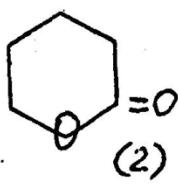
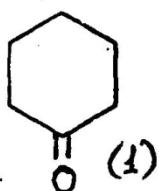
Kislota amidlari 1735-1750 sm-1

Kislota xlorangidridlari 1650-1695 sm-1

Kislota ftorangidridlari 1765-1815 sm-1

Kislota angidridlari 1865-1875 sm-1

1740-1790 va 1800-1850 sm-1



(1) $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1720-1700 \text{ см}-1$

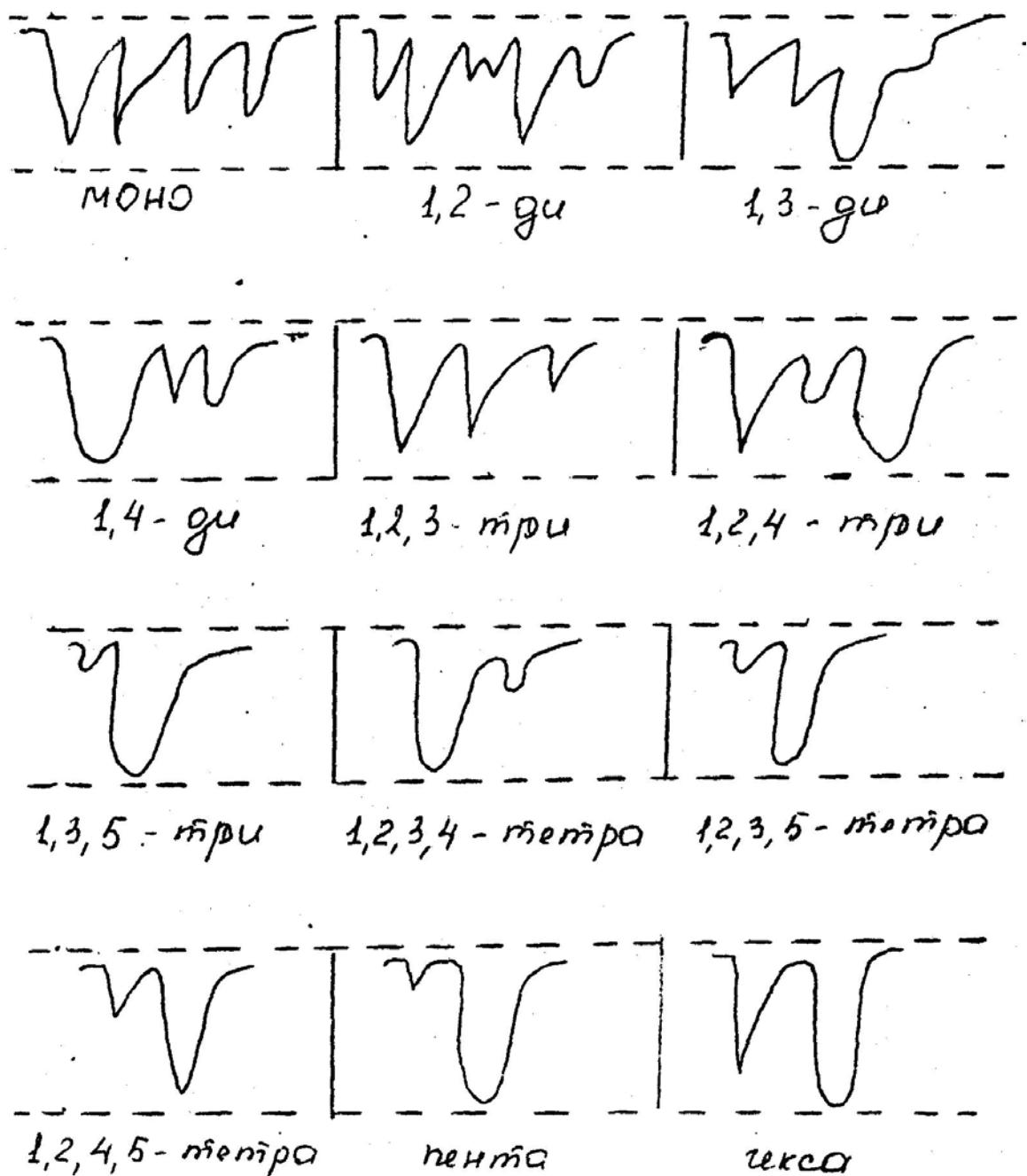
(2) $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1750-1785 \text{ см}-1$

(3) $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1750-1740 \text{ см}-1$

(4) $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1780-1760 \text{ см}-1$

Karbonil guruxga kushbog yoki aromatik xalka joylashsa, masalan $\text{S}=\text{S}-\text{S}=0$ yoki $\text{S}6\text{N}5-\text{S}=0$, $\text{S} = 0$ 1665-1685 sm-1 tashkil etadi. Demak, karbonit guruxining chastotasini bilib, unga xos keluvchi funksional gurux tabiatini aniklash mumkin. Karbonil guruxning yutulishi asosida modlaning mikdor taxlilini ishlab chikish mumkin: Keto-enol tautomeriya xolatlarida IK spektriga asoslanib, tautom turlerzning mikdorini anikdash mumkin.

AROMATIK BIRIKMALAR. Benzol x;alk, asidagi S-S bogining valent tebranishi kam intensivlikka ega bulib, 1585-1600 sm va 1400-1500 sm da namoyon buladi va tuyinmagan uglevradorodlardagi S-S bogining tebranish chastotasi k,iymatlari bilan yakin turadi. Aromatik birikmalarning IK spektrlarida S-N bogining deformasion tebranishiga xos bulgan chastotalar 650-900 sm da sodir buladi . Bu soxadagi yutilish aromatik x;alk, ada joylashgan radikallar tabiatini ularni bir-biriga nisbatan orto, para yoki meta xrlda joylashishini «chanikdashga imkon beradi. Ushbu soxada yutilishning bulmasligi modda tarkibida aromatik x;alk;a yukdigidan dalolat beradi. Aromatik x;alkddagi xar xil urin almashinishlar IK soxadagi yutshshshga ta`sir krldadi. Buni bilish uchun 1650-2000 sm soxadagi yutilish chastotalaridan foydalilanadi (kuyidagi rasmga karang).



Kup xalkali aromatik uglevodorodlar IK soxadagi yutilishi benzolga uxshab ketadi. Bu birikmalar xam 3100-1600 sm va 650-500 sm soxalarida IK nurlarni yutadi. Xalkada urinbosarlarning bulishi yutilish chastotalarining kiymatiga ta'sir kiladi. Benzol xalkasidagi xar xil urin almashinishlarga xos bulgan IK soxadagi yutilishlar (1650'..2000 sm soxada). Tuyinmagan geteroxalkali birikmalarning IK spektri kup jixatdan aromatik birikmalarning spektrlariga uxshab ketadi: S-N furan, pirrol, tiofen va piridinlarda 3010-3080 sm va S=S 1300-1600 sm da namoyon buladi. Kent tarkalgan geteroxalkali birikmalarning asosiy chastotalari kuyidagi kiymatlardan iborat (sm)

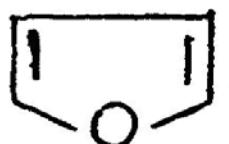
Furan 3125-3185 1500-1565

Tiofen 3050-3125 1040-1520

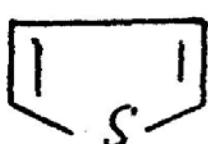
Pirrol 3400-3440 1555-1565

Piridin 3020-3070 1430-1650

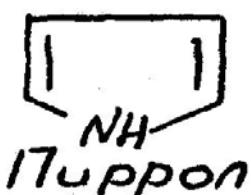
Geteroxalkali birikmalarda S-N bogning deformasion tebranishi aromatik birikmalardek uziga xos bulib, S-N 600-800 sm da sodir buladi.



Фуран



Тиофен



Пуропон



Пиридин

K-N. Tarkibida K-N bog tutgan moddalar tabiatda keng tarkalgan birikmalardan xisoblanadi. Bogning valent tebranishi = 3100-3500 sm da sodir bulib, intensivligi jixatidan VOH dan ancha past buladi. Aminlarning tebranish chastotalari molekulada vodorod bog bor yoki yukdigiga xam boglik buladi: $V_{N-H} = 3300-3500$ (ozol), 3100-3300 (boglangan). Birlamchi aminogurux uchun xarakterli yutilish chastotasi ikkita kiymatdan iborat bulib, ular yonma - yon joylashadi va suyultirilgan eritmalarda anik, namoyon buladi ($V_{NH_2} = 3400$, $V_{NH_2} = 3500$ sm). Ikkilamchichi aminogurux esa bitta yutilish chastotasiga ega. Aminoguruxning deformasion tebranishi kuchsiz intensivlikdagi yutilish chastotasidan iborat: birlamchi aminogurux uchun $\sigma_{NH_2} = 1500-1625$ sm Ikkilamchichi aminogurux uchun esa $\sigma_{NH_2} = 1500-1600$ sm. Azrmetinlar 1690-1615sm-1 da intensivligi yukori bulgan chizigini namoyon kiladi va urin oluvchi guruxlar spektr xolatiga ta'sis kiladi. Aromatik xalka bilan tutash joylashish tebranish chastotalanini 1657-1641sm-1 ga uzgartiradi, aromatik xalkalar soni ikkita bulganida, tebranish chastotalari 1615-1630sm-1da sodir buladi.

SON-N. Karbon kislotalarning IK spektirida aminoguruxga xos yutilish sodir buladi $V_{NH} = 3400\text{sm}^{-1}$ va $V_{NH} = 3500\text{sm}^{-1}$. Ushbu chastotalar kiymati jixatidan tuyingan uglevodorodlardagi amino gurux yutilish chastotasiga mos keladi. Kattik, xoldagi modada vodorod boglar karbon kislotalari amidlaning valeni tebranishiga ta'sir kiladi – $V_{N-H} = 3200\text{cm}^{-1}$ va $V_{N-H} = 3350\text{sm}^{-1}$ da namoyon buladi. S=Nitril

guruxining valent tebranishi V_{CN} 2240-2260 sm da sodir buladi. Ushbu soxada boshka guruxlar yutilish chastogasini mos keladi. Kattik xoldagi moddada vodorod boglar karbon kislotalari amidlarning valent tebranishga ta'sir kiladi - 3200sm va -3350sm da namoyon buladi . NO_2 . Nitroguruxning valent tebranshnarni $V_{NO_2} = 1370$ - 1390sm va $V_{NO_2} = 1550$ -1580sm da sodir buladi . Nitroguruxdagi simmetrik va asimmetrik tebranishlari kuyidagicha kurinishda ifodalash mumkin;



Simmetrik tebranish

$N \div O$ Alifatik va aromatik

yutilish chastotasiga ega.

Alifatik $N \div O$

Asimmetrik tebranish

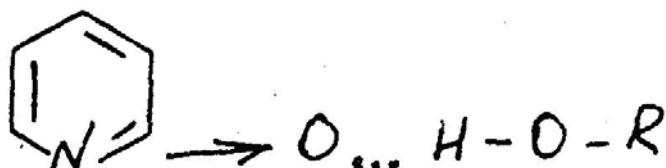
-oksidlar MK soxada uziga xos

Aromatik $N \div O$

970-950 sm

1300-1200 sm

$N=$ Oksid eritmasi kutbli erituvchilarda /masalan, spirtlar/ tayyorlansa, / N -oksid guruxi erituvchi bilan vodorod bog xosil kilgani uchun yutilish chastotasining kiymati biroz kamayadi.



Bu bog IK spektirda 2550-2600 sm soxada tebranish chastotasi namoyon kiladi. Ushbu IK soxada borpcha funksional guruxlarning yutilish chastotasi bulmagani uchun bu gurux molekulada borligini aniklash mungkin, lekin uning intensivligi uncha yukori emas /10 jadval./

Muxim moddalarning tebranish chastotalari jadvali

CHastota, sm	Intensivligi	Tebranish tabiatি	Birikmalar
1	2	3	4

3620-3600

K-li, ur. VON/ozod/

Spirtlarning

3600-3500	K-li, ur. VON/sogl./	suyutirilgan eritmalari Spirtlardagy molekulalar ichra vodorod bogi.
3500	ur. V_{NH_2} /ozod/	Birlamchi amidlarning suyultirilgan eritmasi
3400-3350	ur. V_{NH} /ozod/	Ikilazmchi aminlar, amidlar
3350-3520	K-li, ur VON/ozod/	Kislotalarning suyultirilgan eritmalari
3500-3400	K-li, ur. V_{NH} /ozod/	Birlamchi aminalar, amidlar
3400	K-li, ur. V_{NH_2} /ozod/	Amidlar. Suyutirilgan eritmasi
3330-3260	ur. $V=CH$	Urin almashgan asitenlar
3300-3280	ur. V_{NH} /bogl/	Almashilgan amidlar
3200-2500	ur. V_{OH} /bogl/	Kislotalarning dimeri
3100-3020	ur. K-siz $V=CH$	Arenlar
2962	K-li $V=CH_3$	Alkanlar
2930-2910	ur. V_{CH_3}	Benzol x;alkasidagi -SNz
2926	K-siz V_{CH_2}	Alkanlar
2890	K-siz VC-H	Alkanlar
2880-2860	ur. K-siz V_{CH_3}	Alkanlar, benzol kalkasidagi-SNz
2860-2850	ur. V_{CH_2}	Alkanlar
2695-2830	K-siz VC(O)H	Aldegidlar
2250-2100	K-siz VC=C	Alkinlar
2240-2260	ur. VC=N	Nitrillar
1850-1650	juda k-li V C=O	Karbonilli birikmalar, kislota va ularning xosilalari
1680-1600	ur. K-siz VC=C	Alkenlar
1600-1585	ur. K-siz VC=C	Arenlar
1500-1400	ur. K-siz VC=C	Arenlar
1550-1580	ur. K-siz VNO_2	Nitrobirkimlar
1460	ur. V_{CH_3}	Alkanlar
1450-1300	K-siz VCH	Urin almashgan etilenlar
1410-1390	ur. K-siz VCH	Uchlamchi butil gurux
1420-1330	ur. VON	Spirtlar, fenollar, kislotalar
1385-1370	ur. V_{CH_3}	Geminal dimetil gurux
1385-1375	ur. V_{CH_3}	Metilbenzollar
1380-1370	K-siz V_{CH_3}	Alkanlar
1370-1390	ur. K-siz VNO_2	Nitrobirkimlar
1280-1230	K-siz V C-N	

1280-1200	ur. V C-O-C	Murakkab efirlar
1250-1180	ur. V C-N	
1220-1185	ur. V C-O	Ikkilamchichi va uchlamchi spirtlar
1145-1105	ur. K-siz V C-O	Ketallar va asetallar
1150-1050	ur. V COC	Efirlar
1025-1060	ur. K-siz V C-O	Spirtlar
970-950	ur. VCH	Trans-alkanlar
900-650	ur. VCH	Arenlar
860-550	ur. VCH	Alkilxloridlar
750-650	ur. VC-SI	Sis-dienlar
700-500	ur. VCH	Alkilbromidinlar
600-500	ur. VC-J	Alkilyodidlar
3100-3000	ur. K-siz VCH	Alkenlar
K-li - kuchli, k-siz - kuchsiz, ur. - urtacha, bogl. - boglangan.		

Ma`ruza-4

KRISTALL VA MORFOLOGIK TUZILISHLARNI TAXLIL VA TADQIQ QILISH FIZIK USULLARI

Reja:

1. Rentgenografik tekshirish usuli
2. Rentgen nurlarining xossalari
3. Kristallar kimesi

1895 yili nemis fizigi Rentgen ichiga ikkita elektrod kavsharlangan shisha naychadan havoni 10^{-5} simob ustuni bosimigacha xaydar chiqarib undan elektr toki o'tkazilsa elektrodlarda o'ziga xos ko'zga ko'rinnaydigan nurlar chiqishini aniqladi bu nurlar keyinchalik Rentgen nurlari deb ataldi.

To'lqin uzunligi 10^2 10^2 A bo'lgan elektromagnitaviy to'lqinlar Rentgen nurlari deyiladi.

Rentgen nurlari turli apparatlarda olinadi lekin ularning xammasida nur olish bir xil prinsipga ya'ni katodga yuo'ori kuchlanish berilganda o'zida elektronlar chiqarishi va bu elektronlar xarakati yo'naliishida joylashgan, qarama qarshi qutblangan elektrod (antikatod) ga urilishi natijasida antikatodda juda katta tezlikda zarrachilar otilib chiqishiga asoslangan Rentgen nurlarining kvantaviy energiyasi yorug'lik nuri fotonlari energiyasining bir necha marotaba ortiq bo'ladi. Rentgen nurlari to'lqin uzunligi juda kichikligi va yuqari kvantaviy energiyaga egaligi tufayli ko'pkina jismlar orqali o'tganda energiyasining bir qismi yutiladi. O'tgan nurlarning sezgirligi tushayotgan nurlarninkiga nisbatan kam bo'ladi. SHu xususiyatlari tufayli ular sanoatda material va buyumlarning ko'rinnmas nuqsonlarni aniqlashda keng qo'llaniladi.

Qattiq moddaga rentgen nurlari tushirilganda moddadan elektronlar chiq boshlaydi, chiqayotgan elektronlarning soniga qarab rentgen nurlarining sezgirligini aniqlash mumkin.

Rentgen nurlarining boshqa elektromagnitoviy tebranishlardan to'liq uzunligi bo'yicha faqat birinchi jadvalda ko'rsatilgan.

Nurlar(tebranishlar) to'liq uzunligiga qarab turli usullar bilan xosil qiladi. Masalan, radioto'lqinlarni tarqatish uchun yirik inshoatlar – uzatgich va antenna bo'lishi kerak, ulardan yuqori chastotali katta to'lqin uzunligiga ega bo'lgan elektromagnitoviy tebranishlar vujudga keltiriladi. Infra qizil nurlar, yorug'lik nkri va ultra binafsha nurlari modda tarkibiga kirgan zarrachalarni yuqori temperaiura ta'sirida tez tebranma xarakat qilishi natijasida vujudga keladi. Rentgen nurlari esa katta tezlikda xarakatlanayotgan elektronlarning yo'liga to'siq qo'yib, ularni birdan to'xtatish natijasida vujudga keladi. To'rmizlangan elektronlar energiyasining asosiy qismi issiqlikka aylanadi, ular energiyasining juda oz (0.1-1%) qismigina rentgen nurlari energiyasiga aylanadi.

1-jadval

Elektromagnitoviy nurlarning turlari

Nurlar	To'lkin uzunligi
--------	------------------

Radioto`lkinlar	30 μ k-0.3mm
Infracizil nurlar	0.3mm-7800A
YOrug`liq nuri	7800-3900A
Ultrabinafsha nurlar	3200-200A
Rentgen nurlari	$10^{-2} \text{ } 10^8 \text{ A}$

Rentgen nurlari xavo yoki boshka gaz orkali utganda gaz molekulalarini ionlanadiradi buning natijasida kutblangan zarrachalar ion va elektronlar xosil buladi. Gazning atom yoki molekulasidan elektron ajralib chikishi bilan u musbat ionga aylanadi. Elektronlar gaz molekulalari bilan kup marta tuknashganidan sung biror atom , yoki molekulaga birikadi va manfiy ion xosil kiladi. Musbat va manfiy ionlar tartibsiz xarakatda bulib, uzaro tuknashganda neytrallanadi.Ionlarga gaz elektrik maydonga joylashgan bulib, musbat ionlar katodga, manfiylar esa anodga tomon intiladi. Ionlar elektrodga urilganda ular neytrallanadi,bundan tashkari zanjirda ionlanish toki xosil buladi. Xosil bulgan ionlanish toki nixoyatda kichik (taxminan 10-10 a) buladi.

Rentgen nurlarining uzi kutblanmagan, ya`ni neytral bulib, ularga elektrik maydon xam, magnitaviy maydon xam ta`sir kilmaydi.

Rentgen nurlari kristall panjaraga tushganda ularning bir kismi kaytadi, boshka kismi esa utadi. Kristall panjara orkali utganda kisman eyiladi, kisman ogadi va kisman snadi. Kristall panjaraning parallel tekisliklaridan kaytgan nurlar difraksiyon panjara orkali utgan yoruglik nurlariga uxshab uzaro uchrashadi.

Rentgen nurlarining kristall panjara ionlariga urilib kaytadigan difraksiyon manzarasi kristallarning strukturasini urbanishga imkon beradi.

Rentgen nurlari biror moda orkali utganda nurda va nurlantirilayotgan moddada uzgarishlar sodir bulishi ustida kiskacha tuxtalib utamiz.

Rentgen nurlari biror muddaga tushganda energiyasining bir kismi moda orkali utishida saflanadi. Dastlabki rentgen nurlari moda atomlari bilan ta`sirlashganda ular energiyasining bir kismi elektronlarga utadi. Bu elektronlar energiya beruvchi elektronlar deyiladi. Modda orkali utgan rentgen nurlari moddadan elektronlarni sikib chikaradi. Natijada issiklik ajralib chikadi.

Agar moda atomining ichki elektron kavatidagi kushimcha energiya olgan elektronlar moddadan chikib keta olmasa, bu kushimcha energiya moddada elektronlarning xarakatlanish tezligini kuchaytirishga sarf buladi, ya`ni moddaning ichki energiyasini oshiradi. Bundan tashkari, katta energiyaga ega bulgan bu elektronlar rentgen kvantlarni sikib chikargan tashki kavatdagi elektronlarning urniga utadi.

Moddaga tushayotgan nur energiyasining u orkali utgan nur energiyasidan farki yutilgan va tarkalgan nur energiyasi mikdorini beradi.

Rentgenografik analiz usuli rentgen nurlarining moda kristall panjarasiga tushganda difraksiyalanishiga asoslangan.Rentgen nurlari moda orkali utganda uning atomlaridagi elektronlarga ta`sir kursatadi va ularni tebranma xarakatga keltiradi. Natijada elektronlar ikkilamchi tulkin manbaiga aylanadi.Atomlarning elektronlari

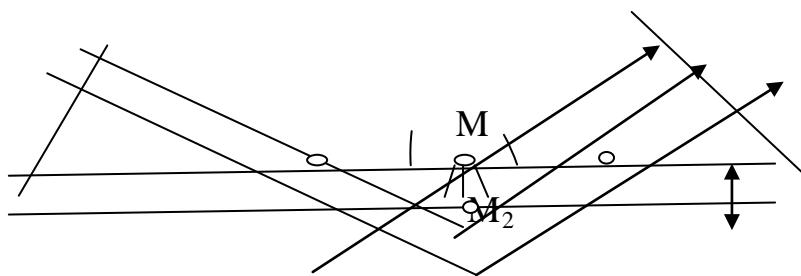
tarkatgan tulkinlar xar tomonga yoyiladi, agar moddada atomlar ma`lum tartibda joylashgan bulsa, interferensiya xodisasi tufayli tulkinlar bir yunalishda bir-birini kuchaytiradi, kolgan xama yunalishlarda esa bir-birini sundiradi.

Kristall xolatdagi moddalar orkali rentgen nurlari utganda murakkab difraksion manzara xosil bulishiga sabab kristall panjaradagi atomlar rokali utgan nurning uzaro parallel tekisliklardan kaytishidr.

Agar tulkin uzunligi λ bulgan monoxramatik rentgen nurlari okimi kristallning atomlar tekisligiga 0 burchak ostida tushsa, ulardan kaytgan nurlar bita fazada joylashib bir-birini kuchaytiradi. Xar kaysi tekislikdan kaytgan nurlarning bosib utgan yuli butun son n ga teng buladi.

SHunday kilib, rentgen nurlarining tekshirilayotgan moda orkali utishida «kuchsizlanish» moddaning strukturasiga boglik.

Rentgen nurlarining kristall moda atomlariga urilib tarkalishini G.V.Vulfa va Bregg kristalldagi atomlar tekisligidan kaytishi deb karadilar.



- 1- Rasm. Atom tekisliklaridan kaytgan nurlarini kayd etish sxemasi.
 - 2- 1- rasmdan kristall panjaraning ikkita uzaro parallel tekisliklaridan kaytgan rentgen nurlarining bosib utgan $2d$ sen 0 ga teng. SHunday kilib, difraksiya sharti kuyidagi Vulf – Bregg tenglamasini kanoatlantirgandagina interferension nur xosil bulishi mumkin;
- $$N\lambda = 2ds\sin\theta$$
- bu erda d – tekisliklar orasidagi masofa;
 λ -rentgen nurlarining tulkin uzunligi, A ;
 θ -rentgen nurlarning kristall panjara tekisligiga tushish burchagi.

Demak, difraksiya natijasida oggan nurlarning yunalishi kristall ponjaraning tuzilishiga (atomlarning bir-biriga nisbatan jaylashuvi va atomlar tekisliklari orasidagi masofa- d ga) boglik.

Vulf-Bregt tenglamasi rentgenostrukturaviy va rentgenospektral analizlar uchun asosiy xisoblash formulasidi.

Rentgen nurlarning sinishi dastlab kristallning turli tekisliklardan «yumshok» rentgen nurlarning kaytishi ulchab aniklanadi. Bunda kaytish tartibining ortshi bilan Vulf-Bregt tenglamasi buyicha xisoblangan tulkin uzunligining kamayishi aniklanadi. Lekin Vulf-Bregt tenglamasiga kura tulkin uzunligi λ va kristall panjara konstantasi d uzgarmaganda $\frac{\sin\theta}{n}=\text{const}$

bulishi kerak edi. Tenglamadan bunday chetga chikishning sababi rentgen nurlarning sindirish kristall panjaradan utishida ogishdir.

Vulf-Bregt tenglamasini keltirib chikarishda rentgen nurlarning sindirish kursatkichi birga teng, yani nurning kristall tashkarisidagi va uning ichidagi yunalaishlari bir xil buladi, deb kabul kilinagan.

Kristall yuzasiga tulkin uzunligi bir xil bulmagan nur tushayotganda nur kanday burchak ostida tushishiga karab malum bir tulkin uzunlikdagi nurlargina kaytadi, bu *selektiv* kaytish deyiladi.

Tekshirilayotgan moddalarning kristall yoki amorf xolatdaligini va ularning tuzilishini rentgen nurlari mineralarining kristall panjarasiga tushirilganda struktura elementlari bilan tasirlashishi natijasida xosil buladigan difraksion manzara yordamida aniklash mumkin.

Kristall xolatdagagi xar kanday modda aynan shu modda uchun mos bulgan strukturaga ega bulib, undagi ionlar (atomlar) uziga xos tartibda joylashadi. Malumki bazi mienrallarning kimyoviy tarkibi bir xil buladi. Masalan, rutil-brunit-anataz, kvarts-tridimit-kristabolit yoki kalsit-aragonnit minerallarning kimyoviy tarkibi uxshash, lekin ular strukturasini tashkil kilgan zarrachalarning bir-biriga nisbatan turlicha joylashganligi bu moddalar strukturasidagi va boshka xossalardagi farkni keltirib chikaradi. Ikkinchini tomondan kimyoviy tarkibi bir-biridan boshqacha bo`lgan bir qaycha minerallar, masalan flyuorit, uranit, serionit, trianit va boshqalarda kation va knionlarning joylashishi o`xshash bo`ladi. Bu moddalarning strukturaviy parametrlari kimyoviy tarkibiga bog`liq ravishda bir-biridan farq qiladi. Kristal panjara tekisliklari orasidagi masofaning qiymati minerallar strukturasi xaqida ancha aniq ma`lumot beradi, chunki u ion va atomlar joylashuvining davriyili bilan bog`liq. Atomlar tekisliklari esa atomlarning fazaviy panjarada koordinata o`qlariga nisbatan joylashishiga bog`liq. Elementlar katakcha parallelepiped bo`lib, uning simmetriyasi minerallarning strukturaviy simetriyasiga mos, qirralarning yo`nalishi koordinata o`qlarining yo`nalisha bilan bir xil bo`ladi. Bu koordinatalar sistemasida atomlar tekisligining xolati, uning indekslari hkl ga bog`liq.

Tekisliklar orasidagi masofalarning qiymati hkl indekslar orqali elementar katakchalarining tuzilishini aniqlash uchun elementar katakcha parametrlarinigina emas, elementar paralapepetni tashkil qilgan atom (ion, molekula)larning koordinatalarini xam bilish kerak. Moddalar kristall tuzilishini xarakterlovchi bu ma`lumotlar difraksion manzara minerallarning rengengrammasidan olinadi.

Tekshirilayotgan moddaning tuzilishi va tarkibiga qarab rentgenostrukturaviy analiz usulidan biri tanlanadi. Masalan, monokristallarni tekshirishda -Laue usuli, aylantirish xamda rentgengoniometr usulidan; polikristallarni topshirishda esa kukun usuli yoki Debay-SHerrer usulidan foydalaniladi.

Monokristallardan qaytgan rentten nurlari Difraksiyasini hosil qilish uchun kristallni unga tushayotgan nur yo`nalishiga to`g`rilash (orientasiyalash) yoki polixromatik nurlardan foydalanish zarur bo`lsa, polikristall holatdagi moddalardan difraksiyalangan nur olishda

monoxromatik nur yo`naltirilayotgan modda qo`zg`atilmaydi. Bunda Vulf Bregg tenglamasi orkali ifodalangan difraksiya sharti bajariladi, chunki polikristall moddalarda dastlabki nur yo`nalishiga nisbatan turlicha joylashgan ko`pdan-ko`p kristallar bo`ladi, $h_1 k_1 l_1$ tekisliklari dastlabki nur yo`nalishiga nisbatan 0_1 burchak ostida joylashgan kristallar rentgen nurlarini 20_1 burchak ostida difraksion konus SHaklida qaytaradi $h_2 k_2 l_2$ tekisliklari dastlabki nur yo`nalishiga nisbatan 0_2 burchak ostida joylashgan, boshqa kristallar esa burchakka og`gan konuslar hosil qiladi va hokazo.

Kristallardan qaytgan nurlar fotografik usul bilan qayd qilinsa, yassi fotoplyonkada bu konuslar konsentrik difraksion halqalar sistemasini hosil qiladi.

Polikristall moddalar difraktogrammasini rentgen kamerasining silindr shaklidagi yuzasi bo`ylab egilgan plyonkaga olish ancha qulay. Bunda plyonkaning eni uncha katta bo`Imagani tufayli (3-5 sm), nur chiqishiga nisbatan simmetrik ravishda joylashgan yoymalar hosil bo`ladi. Simmetrik yoymalar orasidagi masofani o`lchab, nuring qaytish burchagi hisoblanadi;

$$21 = 4R\theta$$

Bu erda 21 -simmetrik yoymalar orasidagi masofa, mm,

R -Retgen kamerasining radusi, mm;

θ -rentgen nularining qaytish burchagi, radian.

θ ni gradus hisobida ofodalash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

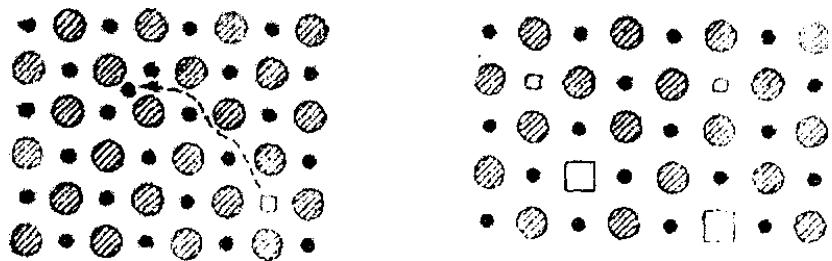
$$\theta^0 = \frac{2l}{\pi R} \cdot 45^0$$

Nurlarning qaytish burchagi aniqlangach, Vulf-1 Bregg teiglamasidan foydalanib, kristall panjara tekisliklari orasidagi masofa $\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$ formula asosida hisoblanadi.

Moddalarning rentgenografik analiz qilish

Tekisliklar orasidagi masofa bo`yicha moddaning o`zini aniqlash. Kristall holatdagi modda o`zining kristall tuzilishi bilan xarakterlanadi va unga mos ravishda shu panjara uchun xos bo`lgan atom tekisliklari to`plamiga ega bo`ladi. Tekisliklari orasidagi masofalar aniqlash tekshirilayotgan modda kristall panjarasini xarakterlashga imkon beradi. Tekisliklar orasidagi masofalar qiymati bo`yicha spravochnik yoki kataloglar yordamida mineralning strukturasini aniqlash mumkin.

Silikat materiallar asosan polikristall xolatda bo`ladi. Rentgenografik analiz yordamida tekisliklar oralig`idagi masofani hisoblab va ularni spravochniklarda malumotlar solishtirib, tekshirilayotgan moddaning fazaviy tarkibini aniqlishi mumkin. Buning uchun nuring modda kristall panjarasiga tushib undan qaytish burchagi θ aniqlanadi va jadvaldan tekisliklar orasidagi masofa qiymatidan foydalanilib, tekshirilayotgan modda fazaviy analiz qilinadi.



2 - rasm, a. Kristall panjaraning

a) SHottki bo'yicha nuqsoni. b) Frenkel bo'yicha nuqsoni.

Struktura kristall holatdagi nuqsonlarini aniqlash moddalar strukturasini rentgen nurlari yordamida o'rganish, real kristallar strukturasida ionlar bir-biriga nisbatan ideal holatda joylashmaganligini ko`rsatdi.

Kristallar strukturasidagi nuqsonlar ikki turda bo`ladi. Virinchi tur nuqsonlarga ega bo`lgan moddalar panjarasida bo`shtilishi (SHottki defekti) bo`ladi (2-rasm, a). Kristall panjaradagi atomlarning biror tashqi ta`sir natijasida kristalning yuzasiga o`gishi tufayli kristalda bo`shtilishi (Frenkel defekti ikkinchi tur nuqsonlarga kiradi (2-rasm, b)).

Ba`zi minerallarning debaegrammalarida ayrim xalqalar yoyilib tushadi, bunga sabab kristallarning juda maydaligi yoki ularning strukturasida kamchiliklar bo`lishidir. Strukturadagi davriylikning atomlarning statistik siljishi natijasida sodir bo`ladigan buzilishi, atom tekisliklarning mexanikaviy ta`sir yoki giderasiya natijasida qiyshayishi va boshqalar kristall panjara kamchiliklariga kiradi.

Minerallarning teksturalanganlik darajasini aniqlash. Kristall holatdagi moddalar debaegrammalarida odadta bir xil sezgirlikka ega bo`lgan halqalar hosil qiladi. Ayrim hollarda bunday sezgirlikning maksimum va minimumlari hosil bo`ladi. Bunday hodisa materiallarning teksturasiga, ya`ni kristallarning ko`pchiligi qanday yo`nalishda joylashganligiga bog`liq. Kristallar teksturasi yassi plynokaga olingan to`la debay halqasining to`la ifodalanishi kristallning hamma yo`nalishlari bo'yicha sezgirlikni aniqlashga imkon beradi.

Kristallar teksturasini aniqlash sharoitini oldindan aytishga imkon beradi.

Fazaviy analiz. Kristall holatdagi modda o`zining tuzilishiga bog`liq ravishda tekisliklar orasidagi Msofalar to`plami va sezgirligiga ega bo`ladi. Kristallarning bu xossasi tekshirilayotgan materialda kristall fazani aniqlashga imkon beradi. Tekisliklar orasidagi masofani va nisbiy sezgirlikni kartoteka ma`lumotlari bilan solishtirish asosida moddaning fazaviy tarkibini aniqlash mumkin.

Kimyoviy tarkibi noma`lum bo`lgan tabiiy minerallarni rentgenografiya usuli yordamida fazoviy analiz qilish ancha qiyin. Moddalarning kimyoviy tarkibi hatto taxminan ma`lum bo`lsa ham, ularning fazaviy tarkibini jadval yordamida aniqlash ancha engillashadi va rentgenogramma olishning qulay sharoitlarini tanlashga imkon beradi. Rentgen usulining aniqlik darajasi ko`pgina omillarga moddadagi atomlarning nurlarini

qaytarish xususiyatiga, butun aralashmaning va tekshirilayotgan fazaning rentgen nurlarini yutish koeffisientiga kristall panjaraning mukammalligiga, kristallaning o`lchamiga va boshqalarga bog`liq.

Har qaysi fazaning bor yo`qligi dastlab rentgenogrammadagi eng sezgir uchta chiziq orqali aniqlanadi. Modda shu uchta chiziq orqali aniqlangach, tasdiq uchun qolgan chiziqlar solishtirib ko`riladi. Agar aralashmada tekshirilayotgan faza kam miqdorda bo`lsa, unga tegishli chiziqlar sezgirligi kichik bo`ladi, ba`zilari esa mutlaqo ko`rinmasligi ham mumkin. Murakkab moddalarni rentgenografiya usuli yordamida fazaviy analiz qilishning murakkab tomonlaridan biri yana shuki, bir fazaning sezgirligi kichik bo`lgan ba`zi chiziqlari boshqa fazaning ancha sezgir chiziqlari bilan ustma-ust tushib yopilib ketadi. Natijada birinchi faza chiziqlarining nisbiy sezgirligi adabiyotdagi ma`lumotlarga to`g`ri kelmay qoladi.

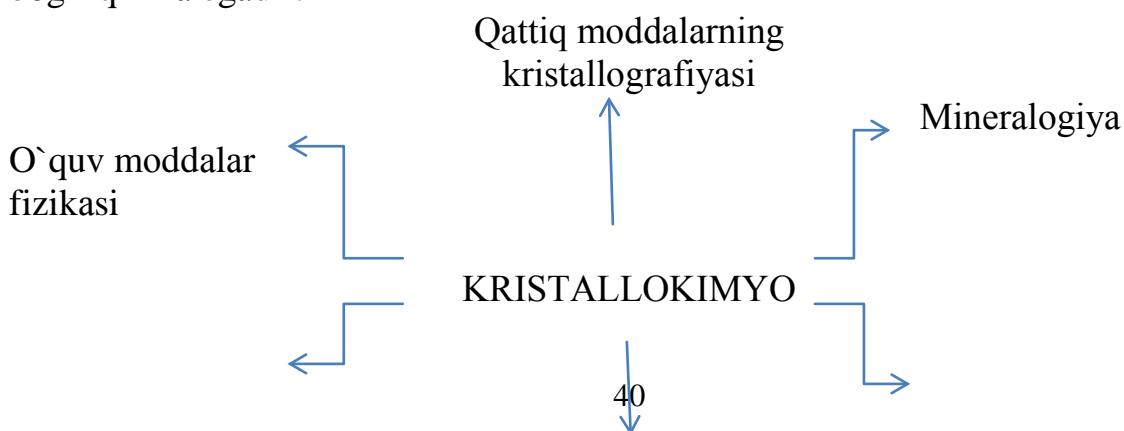
Fazalar miqdorini aniqlash. Moddalarni miqdoriy analiz qilish tekshirilayotgan fazaga tegishli chiziqlar sezgirligini o`lchashga asoslangan, chunki rentgen nurlari difraksiyalanish sezgirligi moddaning miqdoriga to`g`ri proporsional. Modda rentgen nurlari yordamida miqdoriy analiz qilishning bir necha usullari bor. Ulardan biri tekshirilayotgan modddaga standart (etalon) modda aralashtirish usulidir. Bunda ikki yoki undan ortiq fazali tekshirilayotgan moddaga etalon moddadan ma`lum miqdorda qo`shiladi. So`ngra standart modda chiziqlarining sezgirligi tekshirilayotgan moddaning sof holdagi rentgenogrammasi bilan solishtirib ko`riladi. Modda tarkibiy qismalarining miqdorini aniqlash uchun turli miqdorda etalon qo`shilgan bir nechta aralashma tayyorlanadi.

Rentgenografik mikdoriy analiz usuli difraktogrammadagi reflekslar-analitik chiziklar sezgirligini aniklashga asoslangan. Analitik chiziklarning sezgirligi modda miqdoriga to`g`ri mutanosibligi tufayli tekshirilayotgan modda bilan etalondan turli og`irlik nisbatlarda ilinib tayyorlangan aralashmalar rentgenogrammalari asosida gradiurovka grafigi chiziladi. Buning uchun sof holdagi minerallar suniy yo`l bilan olinadi.

Kristallarning o`lchamini aniqlash. Kristallarning odatda mikroskop yordamida aniklanadigan shakli va o`lchami mineralning

Kristallar kimyosi

Kristallografiya o`ziga xos xususiyatlargi ega bo`lib, boshqa fanlar bilan uzviy bog`liqlikka egadir.



Kimyo
(kvant, anoganik, analitik,
fizikaviy, organik kimyo)

Kristallar kimyosi umuman Kristal moddalarni tuzulishini nafaqat kristallografik usul bilan tushuntiradi,balki uni boyitadi xam.

Kristallografiya elementlarini bilish zarur,bu aloxida kurs bo`lib mutaxasislangan kurslardo`tiladi.

Kristallografiya biz yuqorida aytgandek geometrik xamda fizikaviy kristallografiyaga bo`linadi.

Fizikaviy kristallografiyaga masalan:NaCl ni olsak u atomlarning ionlaridan tuzilgan jism deb qaraladi,bu ular orasidagi tortishish va itarilish kuchlar borligini taxlil qiladi va bu jismning mexanik kattaligi aloxida inobatga olinadi.Ana shu yuqorida aytibo`tilgan 2 ta omil asosida 1913-yildan boshlab kristallar strukturasini aniqlaydigan metodlar xosil bo`la boshladi.

Lekin kristallning xaqiqiy tuzulishini aniqlashda zamonaviy reniyli struktura analiz xisoblanadi.

Neytronografiya,elektronografiya elektronlar difraksiyasi bo`lib,o`rganilayotgan moddalarning nimalardan tarkibi tashkil topganini aniqlashda yordam beradi.

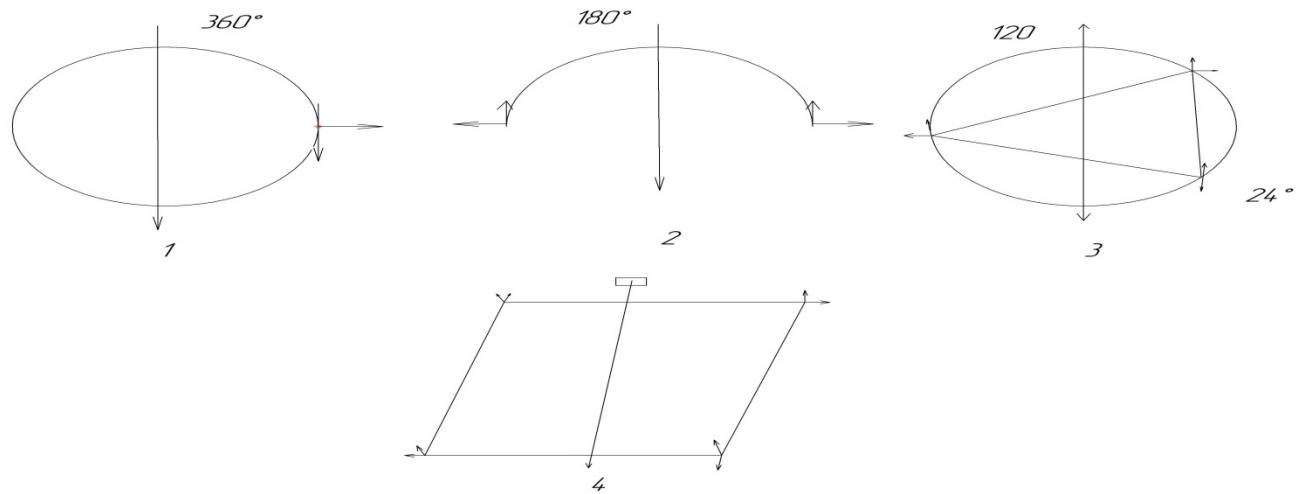
Difraksion uslublar esa kristallarni strukturasini to`g`ridan-to`g`ri aniqlaydigan uslublar xisoblanadi.

Geometrik kristallografiya

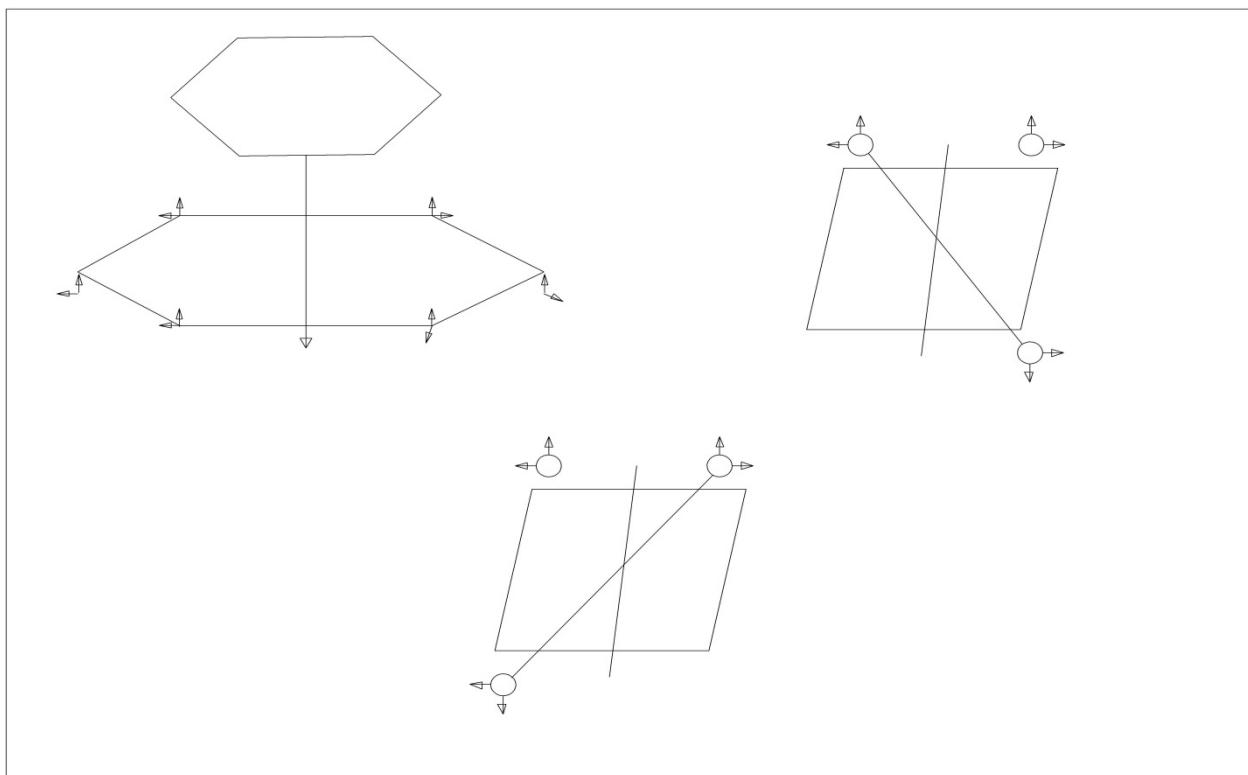
1.Geometrik kristallografiyaning asosiy tushunchalari.

2.Simmetriya tushunchasi.Simmetriya elementlari.

Simmetriya tushunchasida fizik xossalarni fizikaviyo`zgartirishda yo`nalishi tushunilgan masalan biro`qga biriktirilgan tekislikdagi nuqtani ma`lum gradusga bursak boshqa nuqtalar xam proporsional buriladi.Agar shuqni 360 gradusga bursak burilish nuqtani vaziyati boshlang`ich xolatga qaytib keladi.



Xar xil tartibda o`qlar simmetriya



$$1. n=360/60=6$$

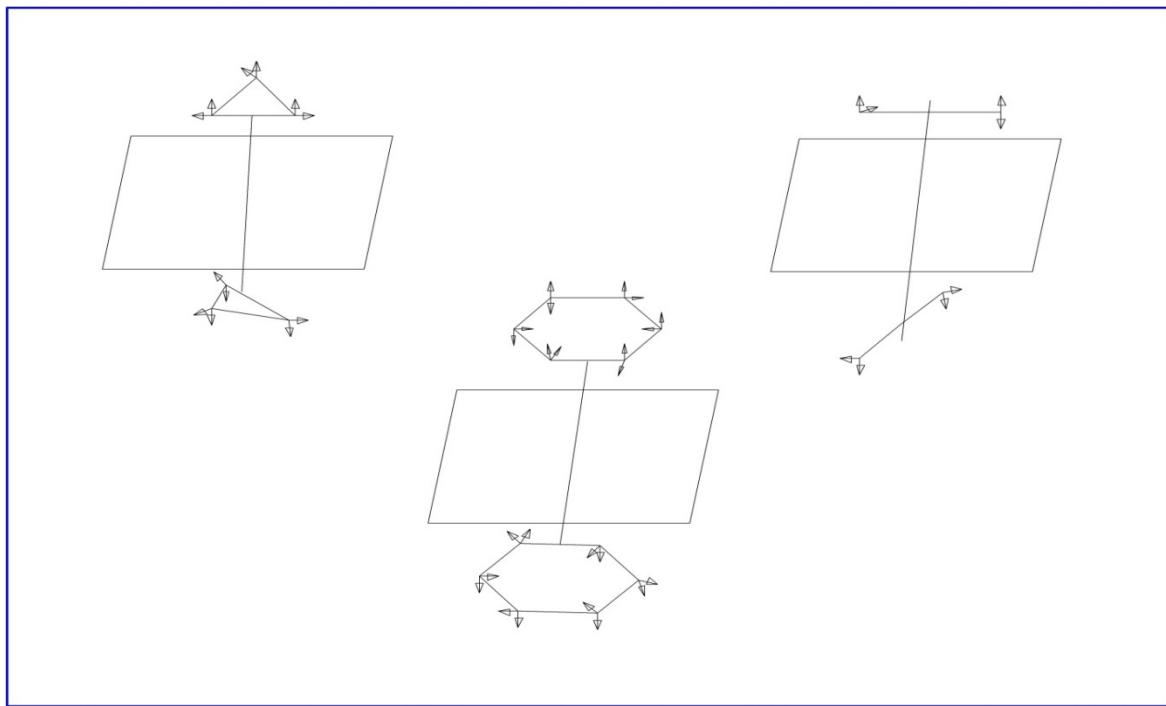
$$2. S_1=m=2 \text{ yoki } S_1=S=m=2$$

$$3. S_2=Z=i=T \text{ yoki } S_2=Z=i^1=1$$

n-o`qning tartibi

C_n -o`qning simmetriyasi

S- tekislikning simmetriyasi.
i-inversiya o`qi



1. $S_3 = S_3 = S = 3 + m = 6$
 2. $S_4 = 4$
 3. $S_6 = S + Z = S_3 = 3$

n-o`qning tartibi
 C_n -o`qning simmetriyasi
 S- tekislikning simmetriyasi.
 i-inversiya o`qi

SHunday qilib 2 tartibli inversiyao`qi bu tekislik simmetriyasi demakdir, oynaviy burama ikkiligi (2) tartiblio`q, inversiya 1-tartiblio`qga yoki simmetriya markaziga to`g`ri keladi.

3- va 6-tartibli inversiyao`qlari ($3 = S_6$ va $6 = S_3$) faqatgina simmetriyani tashkil etuvchi elementlar bo`libgina qolmay, balki oddiy element simmetriyalarining yig`indisi bo`lib xam xizmat qiladi.

Koordinata o`qlarining sistemalari.

Kristallarning geometriyasini yozishda albatta koordinata o`qlari sistemalarini yozish kerak bo`ladi. Albatta bu xolatda yuqoridagi simmetriya xolatlarini inobatga olinadi. Xar qanday elementlar yacheyka egimga parallelepiped bo`lib, $a \rightarrow v \rightarrow s$ vektorlari asosida tuzilgan buladi. Bu vektorlarni koordinata uki asosida tanlash mumkin. Umumiylar burchaklar uklar orasidagi $\angle(a \rightarrow b \rightarrow) = y$. $\angle(a \rightarrow C \rightarrow) = \beta$. $\angle(a \rightarrow c \rightarrow) = \alpha$

Agar kristallning element simmetriyalari bo`lsa ularni koordinata o`qlarini sistemasini aniqlash oson. Agar kristall o`q simmetriyasi tekislik simmetriyasi bo`lmasi koordinata simmetriyasi 6 ta parametr, ya`ni a, b, s va α, β, y lar bilan xarakterlanadi.

Agar yuqoridagi parametrlar o`zaro tekis bo`lmasa, ya`ni 1.

$$\left. \begin{array}{l} a \neq b \neq s \\ y \neq \beta \neq \alpha \end{array} \right\}$$

Bunday koordinata sistemasini triklik deyilidi. Klin degani nona deyiladi. Agar bitta 2-chi tattibli simmetriya o`qi bo`lsa koordinata sistemasini oddiylashtiriladi va u quydagи qiyomatlar bilan xarakterlanadi. 2.

$$\left. \begin{array}{l} a \neq b \neq s \\ y \neq \alpha = 90^\circ \neq \beta \end{array} \right\}$$

bu koordinata singoniya deyiladi.

Sistema yanada oddiylashadi agar kristall 3-tartibli simmetrik o`qiga ega bo`lsa. Bu xolatda yuqoridagi parametrlar quyidagicha bo`ladi. 3.

$$\left. \begin{array}{l} a = b = s \\ y = \beta = c \neq 90^\circ \end{array} \right\}$$

Bu koordina sistemasini romboedrik sitosiya deb ataladi.

Xuddi shunga o`xshash birliklar 90° teng bo`lganda

$$\left. \begin{array}{l} a = b \neq s \\ \alpha = \beta = J = 90^\circ \end{array} \right\}$$

Tetrogenal koordinata sistemasi bo`lib kristall 4-chi tartibli simmetriya o`qi (to`rtichni tartibli o`q S o`qi bo`yicha bo`lishi qabul qilingan)

Agar yuqoridagi parametrlar

$$\left. \begin{array}{l} a = b \neq s \\ \alpha = \rho = 90^\circ = J = 120^\circ \end{array} \right\}$$

Sistema bo`lib, kristall 6 va 3 tartibli o`qlar simmetriyasi bo`ladi (6 o`qiga parallel)

$$\left. \begin{array}{l} a \neq b \neq s \\ \alpha = \beta = J = 90^\circ \end{array} \right\}$$

Rombik sistema bo`lib, kristall o`zaro bir-biriga tik bo`lgan 2-chi tartibli o`qlar simmetriyasi ilan xarakatlanadi.

$$\left. \begin{array}{l} a = b = c \\ \alpha = \beta = J = 90^\circ \end{array} \right\}$$

Kubik sistema u 3 ta 2 chi artibli o`qlar simmetriyasidan tashqari 3 chi tartibli kubini dioganali bo`yicha yo`nalan 4 ta simmetriya o`qini o`zida namoyon etadi:

Kristallarni geometrik elemetlarini analitik yozilishi.

Nuqta to`g`ri chiziq va tekisliklarining indeksi: h, K, l bilan belgilanadi.

Geksoganal sistemada i (= - (h+k)) to`rtinchli indeks qo`llaniladi.

a) Kubda indeksi quyidagicha (001), (010), (100). Oktaedra (111), (111)

hKI) kompleksini bildirib xar qanday qiymatga va ishoraga ega.

Kompleks 100 u, kompleks 111 oktaedr

Umuman har xil h, K, l kompleks hKI) 48 tekislikdan 48 karrali koordinata boshida bar xil bo`lgan. Xar bir oktantda 6 ta kompleks tekisligi bor. Birinchi oktantda $(hKc), (hlK), (Kh), (Kh)$ i ()

Ma`ruza-5

YADRO MAGNIT REZONANSI (YAMR)

Reja:

1. Kirish.
2. Tajriba uslubi.
3. Organik brikmalarning tuzilshpini o`rganishda YAMR-spektroskopiyani qo`llash.

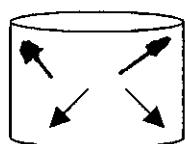
YAdro magnit rezonansi xodisasini birinchi marta 1946 yilda AKSH da Persell va Blox, Angliyada Rollin kuzatgan edilar. Bu kashfiyotni ochganliklari uchun Persell va Bloxlar Nobel mukofotiga sazovor bo`lganlar. Organik kimyoda bu usulning qo`llanilishi 1953 yilga to`g`ri keladi. Xozirgi vaqtida esa spektroskopiya usullari ichida Qatqaq va suyuk moddalarni o`rganishda eng muhim axborot beruvchi usul hisoblanadi, u «magnitli atom yadrolarini» o`rganadi / masalan, vodorod atom yadrosi-protonlar/.

Energiyaning o`zgarish bu holatda atom yadrolarining mashit xossalari bilan boglangan. Atom yadrolarining magnitizm ularning uz YAdro magnit rezonansi asosida, boshqa spektroskopiya usullariga o`xshab, Bor nisbiyligi yotadi.

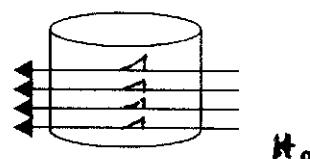
$$\Delta E = h\nu \quad (\Delta E = E_1 - E_2)$$

o`qi atrofida aylanishi bilan tushuntiriladi /yadrolarining bu xususiyatlari spinlar deb aytildi/. YAdrolar elektr zaryadiga ega bo`lib, ularning aylanishi aylanma tok xam yadrolarni mitti magnitchalarga /dipollarga/ taqqoslash mumkin.

Agar vodorod atomlaridan tashkil topgan qandaydir muddani kuchli magnit maydoniga joylashtirsak, undan magnit dipollari kompas milining Erning magnit maydoniga qarab moslanishga o`xshab yo`naladi.

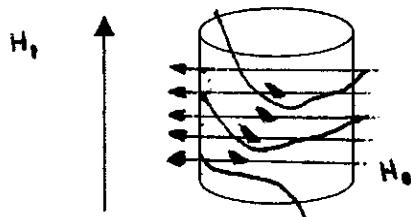


H₀ бўлмагандаги ядро
диполининг йуналиши



H₀ мавжудлигидаги ядро
диполининг йўналиши

Mos keluvchi yuqori chastotali kuchli impuls ta'sir etib, yadro dipollarini magnit maydonining yo`nalishiga nisbatan burish mumkin. YAdro magnitlarining uziga xosligi shundan iboratki, yuqori chastotali impulsdan keyin tezda boshlangich holatiga kaytmaydi va magnit maydoni atrofida pildirokga o`xshab aylanadi.



Ko`p miqdordagi magnit dipollarining birgalikdagi harakat i maydon yo`nalishiga perpendikulyar joylashgan yuqori chastotali g`altakda o`zgaruvchan magnit maydoni xosil qiladi. SHunday qilib, ma`lum kuchlanish paydo bo`lib, uning chastotasi yadro dipollarining

aylanishiga tegishli bo`ladi . YUqori chastotali kuchlanishni paydo bo`lishi BMR signali bo`lib, u atom yadrolarining son o`lchovi hisoblanadi.

YAdrolarning magnit xususiyati harakat mikdor momenti bilan belgilanib, ya`ni spinlar bo`lib, kvant kimyosi nazariyasiga ko`ra, yadrolarning eng Ko`p harakat mikdor momenti yaxlit va yarim qiymatlarda bo`lishi mumkin. Spin kvant sonini J deb belgilasak, yadro $2J + 1$ holatda bo`lishi mumkin.

Agar $J = 0$ bo`lsa, magnit momenti xam nolga teng bo`ladi , agar $J = 0$ bo`lmasa, u hodda magnit moment harakat momentining vektoriga doim parallel holda bo`ladi . Agar magnit momentining qiymatini M bilan belgilasak, butun o`lchanadigan magnit momentlari qiymati mM_J holda ifoda qilinadi, bunda magnit kvant soni bo`lib, quyidagi qiymatlarga ega bo`ladi :

$$M = J, J-1, J-2' \dots J + 1 + '1-J$$

Harakatning mikdor momenti va magnit moment vektorlari parallel bo`lgani uchun yadroning magnit momenti xususiyatini qiymat bilan belgilab, quyidagi nisbiylik bilan ifodalaymiz:

$$M = \&(J \cdot h)$$

&-gidromagnit nisbiyligi;

J_{yi} -magshgg momenti;

J -spin kvant soni;

h -plank doimiysi;

&-o`lchov birligi radian gauss -1, sek -1.

YAdro magnit momentining qiymatini boshqa usul bilan ifoda etish mumkin, ya`ni protonning magnit momenti spini $J = 1/2$ bo`yicha olinsa, uning magnit magnetoni $eh/2 \text{ shr}^*S$ ga teng, bunda shr-proton massasi, e-proton zaryadi, S-yoruglik tezligi.

YAdroning xakikiy yadro momenti spini J ga teng bo`lsa, uni yadro magaetoni orqali quydagicha ifodalag mumkin:

$$M = g \frac{e h}{2 mpc}$$

cj - o`lchovsiz loimiylilik bo`lib, yadro / g ene / - omil deb aytiladi.

Ma`lum yadro spinlarining to`liq mundarijasida ma`lum qonuniyatni, ya`ni tartib nomeri Z va massa soni A yordamida ifodalash mumkin.

Agar massa soni A tok sonlardan iborat bo`lsa, yadro spini $J = S$ ga teng, massa soni A va tartib nomeri juft, tartib nomeri tok sonlardan iborat bo`lsa, spinlar yaxlit sonlardan tashkil topgan bo`ladi .

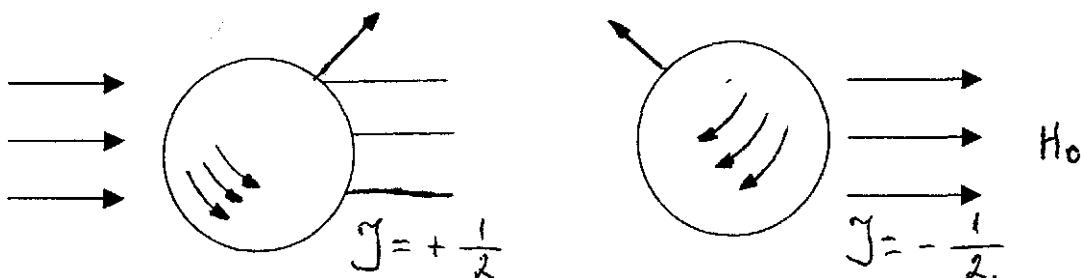
Spin kvant soni $J = 0$ bo`lsa, yadro magnit momentiga ega emas,

shuning uchun bu atom yadrolari magnit rezonans spektri bermaydi /S

va O \wedge . Organik molekulalar S,N va O lardan tashkil topgan uchun, ularni faqat vodorod atom yadrosi /proton/ bo`yicha o`rganilgani uchun, bu YAMR usuli proton magnit rezonansi deb aytiladi /PMR/. Spin soni I va undan yuqori yaxlit sonlardan iborat bo`lgan yadrolar magnit momentidan tashqari, elektr kvadrupol momentiga xam ega, ularning xossalari yadro kvadrupol momentiga xam ega, ularning xossalari yadro kvadrupol rezonansi /YAKR/ yordamida o`rganish mumkin / * N, 1N , $^{35}S1$, ^{75}Vch /.

Springa ega bo`lgan magnit zarracha kuchlanganligi N bo`lgan magnit maydoniga kiritilsa, protonning magnit maydoni tashqi magnit maydon No bilan ta`sirlanib, shu maydonga nisbatan turli holatlarni egalaydi. Magnit maydoniga yadroni egallab oladigan holatlar soni spin soniga bog`lik / $2J + 1$ / I . Masalan, $J = 1/2$ bo`lgan proton $2J = 1$ - $I = 2 \times 1/2 + 1 = 2$ ikki holatda bo`ladi .

Protonning mitgi magnit maydoni kuch chiziqlari tashqi maydon kuch chiziqlari bo`yicha yoki unga qarama-karshi yo`nalgan bo`lishi mumkin /1-rasm/.



Ядро спинини магнит майдонидаги икки ҳолат

Magnit maydoni, tashqi magnit maydon No bo`yicha yo`nalgan yadrolar /ularning spini S ga teng/ tashqi maydon kuchlanganligi No ni ortishiga sabab bo`lsa, teskari springa ega bo`lgan yadrolar aksincha, tashqi magnit maydon kuchlanishini kamaytiradi. Natijada yadrolarning ayni holda protonlarning energetik pog`onasi magnit maydonida ikkiga ajraladi.



SHunday qilib, yadrolarning bir qismi pastki pog`onada, kolgan qismi esa yuqori pog`onada joylashadi. Pog`onalar energiyalarning farqi E ga teng. Tabiyki, pastki pog`ona energiyasi kichik bo`lgani uchun unda yuqori pog`onaga nisbatan Ko`prok yadrolar joylashadi. Boshqacha aytganda, spinlari No maydon yo`nalishga mos kelgan $J = -1$ yadrolar spinlari No maydonga karshi yo`nalgan yadrolarga nisbatan Ko`prok bo`ladi. Lekin tashqi magnit maydon No ga nisbatan /parallel $J = +1/2$ va antiparallel $J = -1/2$ yadrolar energiyasining farqi E juda kichik bo`lganligi sabali, yuqori va quyi pog`onadagi yadrolar soni xam bir-biriga yakin bo`lgan. Odatdagи temperaturada yuqori va quyi pog`onalar zichligidagi farq umumiy yadrolarning 0,0001 qismidan oshmaydi. Masalan, yuqori pog`onada 1000000 ta yadro joylashgan bo`lsa, quyi pog`onada 1000010 ta yadro, ya`ni millionlan untagina yadro ortik bo`ladi, xolos. Muvozanatda to`rgan ana shu sistemaga elektromagnit to`lqinlar bilan ta`sir ettirilsa, bu to`lqin lar energiyasi pog`onalar farqi E ga mos kelgan vaktda rezonans xodisasi kuzatiladi. Rezonans natijasida energiya yutilishi quyi pog`onadagi yadrolar ΔE ga barobar energiyani yutib, yuqori pog`onaga o`tadilar ya`ni maydon bo`ylab yo`nalgan spinlar $/J = +1/2$ / teskari tomonga agdariladi.

Rezonans ikkala pog`onada yadrolar soni barobarlashguncha davom etadi va elektromagnit nur ta`siri to`xtatilgach, yadrolar taqsimoti yana ilgarigi muvozanat holatiga qaytadi. Rezonansda ipggirok etadigan yadrolar soni kam, pog`onalar o`rtasida energetik farq E kichik bo`lgani sababli, yadrolarni kuzatish uchun /katta to`lqin uzunlik va kichik chastotali/ radio to`lqinlari bilan ta`sir etish kifoya.

Pog`onalar energiyalarining farqi tashqi kuchlanishga to`tri proporsionaldir:

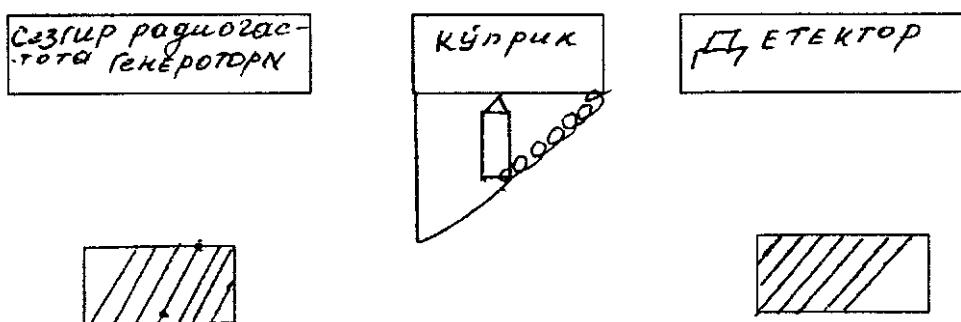
$$\Delta E = \frac{h \cdot \gamma \cdot H_0}{2\pi}$$

Bunda h Plank doimiysi, χ gidromagnit nisbiyligi, σ zgarmas proporsionallik koeffisenti, H_0 tashqi maydon kuchlanganligi bo`lgani uchun quyidagi ko`rinish oladi:

$$h\nu = \frac{h\cdot\chi\cdot H_0}{2\pi} \quad \text{екунда} \quad \nu = \frac{\chi\cdot H_0}{2\pi}$$

4-tenglama. YAdro magnit rezonansi /YAMR/ning asosiy tenglamasidir.

YAdro magnit rezonansini kuzatish uchun anikdanayotgan moddaning 5-20%lik eritmasi diametri 5mm tttittta ampulaga solinib, yuqori kuchlanishli magnit maydoniga kiritiladi /2-rasm/.



2-rasm. YAMR spektrometrning oddiy chizmasi.

Ampula atrofidagi g`altakdan radiochastotali o`zgaruvchan tok utkaziladi va uning chastotasi generatordan o`zgartirib turiladi. G`altakdagi tok yadrolarni qo`zg`atuvchi energiya manbai vazifasini bajaradi, o`zgaruvchan tok chastotasi rezonans chastota hisoblanib uning energiyasiga tengdir. Rezonans xodisasi sodir bo`ladi va J energiyaning yutilishi hisobiga g`altak zanjirida tok asl xoliga qaytadi. G`altakdagi tok qiymatining kamayishi kuchaytirgich orqali avtomatik yozuv asbobida tik cho`qqisimon chiziq ko`rinishida /sigaal/ yozib olinadi /3-rasm/



3-расм. ЯМР спектри /сигнали/

SHunday qilib, YAMR spektrometr yordamida birikma tarkibidagi vodorod yadrolari protonlarga oid signallar yozib olinadi. Tabiyki, qo`llaniladigan erituvchilar tarkibida protonlar bo`lmashligi kerak, chunki erituvchi protonlarning signallari anikdanayotgan modaa signallarini qoplab /berkitib/ qo`yishi mumkin. SHuning uchun, aniqlanayotgan moddaning 25-30 mg mikdori protonlari deyteriyga almashgan deytero-erituvchilar /SDS1z-deyteroxloroform/ da eriladi.

YAMR-spektr uchta kattalik /parametr/ bilan tavsiflanadi.

Signal /chuqqilarning/ o`rnii yoki kimyoviy siljish.

Signallar soni va ularning intensivligi.
Signallarning ajralib ketish yoki spin-spin ta`siri.

Ma`ruza-6

MASS-SPEKTOMETRIYA USULLARI

Reja:

1. Ion va fotonlar paydo bo`lish jarayoni.
2. Masspektrlar
3. Organik birikmalarni tuzilishini o`rganishda mass-spektroskopiyanı qo'llash.

Organik moddalarning tadkik. kilishning mass-spektometriya usllari 50-yillarning urtalarida bunyodga kelib, ayshıqsa uning keng mikyosda rivojlanishi 1960 yildan boshlandi. Mass-spektroskopiyanı spekfoskopik usullarning biri deb karaladi, ammo bunday karash xato xisoblanadi. Optik spektroskopiyyada nurlanishidan keyin modda molekulasi boshlangich xolatga uzgarmasdan kaytadi, ammo' mass-spektrometriyada molekula kuzgaladi, ionlanadi va molekulyar ion parchalanadi. Bu parchalangan ionlardan boshlangich molekula xosil kilish mumkin emas. SHunday kdlib mass-spektrning xosil bulishiga sababchi bulgan bir kancha moddalarning yigindisini molekulaning bir xolatdan. ikkinchi xrlatga utish xodisasi deb karash notugri xisoblanadi. A Mass-spektrometriya usulining boshka usullardan ustunliklaridan biri bu usul yordamida namunaning mikdori pikogrammlar (10 gramm) da bulganda xam urganish mumkin, bu esa juda oz mikdordagi biologik faol moddalarning tarkibini anikdashda katga yordam beradsh Adabiyotlardan ma'lumki, agar mass-spektrometr elektron xisoblash mashinasi (EXM) bilan jixozlangan bulsa, juda xam oz mikdordagi dorivor moddalarni anikdash mumkin {masalan, gormonal preparatlarni anikdash mikdori 200-300 pikogramm). Mass-spektroskopiyaning eng muxim amaliy ishlaridan biri murakkab organik birikmalar, metallorganik birikmalar va peptidlarning tuzilishini anikdashda beradigan ma'lumotlaridir.

Organik moddalarning uning yordamida urganiladigan soxalari kuyidagicha:

- 1) Tabbiy gazlar; 2) xavo; 3) sanoat chikdndilar; 4) yonish natijasida xosil buladigan gazlar; 5) aerozollar. AKSH data mass-spektrometriyaning xamma turlari tashki muxitni tekshirishda moddalarning konsentrasiyasi 10^{-7} g bulganda xam muxim axborot beradi. SHu narsa ma'lumki, mass-spektrometr yordamida DDT 30 ga yakin metabolitlar xosil kdlishi aniklangan. YUkoridagi amaliy ishlardan tashkari, bu usul yordamida murakkab tabiiy birikmalarning stereokimyosi bilan boglik boltan nazariy masalalarni xal kilish mumkin. Mass-spektrometriya xodisasiga uchragan organik moddalarda ruy beradigan xodisalarni kurib chikamiz. Mass-spektroskopiyyada molekulada buladigan ionlanish va dissosiasianish xodisalari elektron zarbasi, fotonlar va kuchli elektr maydoni ta'sirida ruy beradi.

Ionlanish. Mass-spektrometrda parchalangan ionlarning xosil bulish jarayoi molekulani elektronlar bilan ta`sirlashadi, molekula bilan uning tuknashish vakti taxminan 10 sek.ga teng buladi. Kuchli elektronlar okimi molekulaning elektron kavati bilan ta`sirlashib, molekulaning elektron-kuzgalgan xolati ruy beradi va u kuyidagi formula bilan ifodalanadi.

$$\tau = h / E \quad \text{h-plank doimiysi}$$

E- kuzlangan xolat energiyasi

Oddiy mass-spektrometrda $E = 15\text{eV}$, $\tau = 4 \times 10^{-17} \text{ sek.}$ ¹⁷ ga teng, τ -ni kuzgalgan molekulaning yoki ionning xosil bulish vakti deb karash mumkin. Atom va molekulalarning ionlantiruvchi elektronlar bilan tuknashuvini shunday izoxlash mumkin: elektron uzining ma`lum energiyasini yukotadi molekula esa kuzgalgan xolatga utadi. Molekulyar ion - elektron ΔE ning eng kichik kdshmatida ionlar xosil bulish imkoniyatiga ega bulsa bu ionlanish energiyasi deb aytildi. Energianing saklanish konunidan:

$$E_0 = EI + \Delta E_0 \quad E_0 = J + E_2 + E$$

E - ta`sir etayotgan elektron energiyasi;

ΔE - elektroning yukotgan energiyasi;

E - tarkalgan elektron energiyasi;

J - ionlanish energiyasi;

E - molekuladan urib chikarilgan elektron energiyasi;

$E+J$ - kupincha ionlanish potensiali deb yuritiladi, ya`ni bu molekulyar ion xosil bulishidagi eng kichik energiyadir.

Organik moddalarning ionlanishini bir kancha umumiyl usullari mavjud.

FOTONLAR. Kupgina organik moddalarning ionlanish potensiali 13 eV dan kichik kiymatda bulgani uchun ionlanishni potensiali olib borish utun kiska tulkin uzunlikdagi nurlanishdan foydalanish mumkin. Fotonlarning kulay manbaii sifatida nurlanish energiyasi 21 eV ga teng bulgan gelyili asbobdan foydalanish mumkin. Ionlanish xonasida nurlanish intensivligi kdncha yukrri bulsa, bu xonadan ionlarning chikishi shuncha kup buladi, ya`ni spektrometrning sezgirligi shuncha yukori buladi .

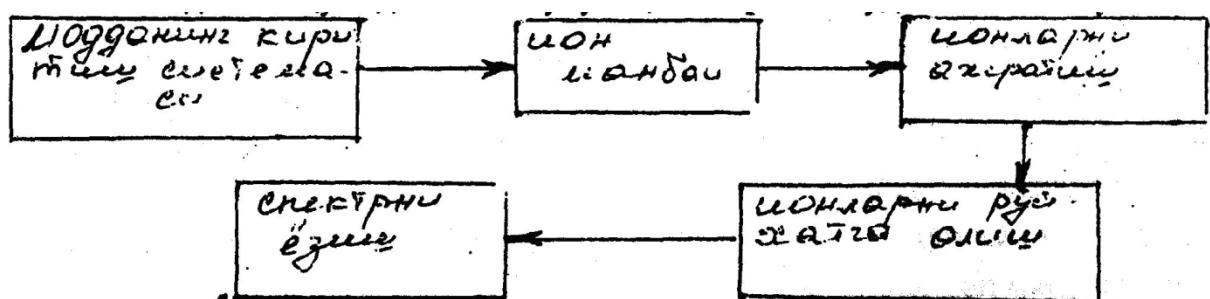
Vakuumda chuglangan simdan xosil bulgan elektronlar ayrim potensial bilan tezlashadi va ionlanish xonasiga kirib boradi. SHunday kilib, elektronlar kiymatga ega buladi . Potensial 5 dan 100 eV oralikgacha uzgaradi, ammo mass-spektr 70 eV da ulchanadi, chunki bu kuchlanish ionlarning maksimal tarzda xosil bulishiga

етарли хисобланади. Фотонлар ва elektronlar yordamida ionlanish ishining olib borilganidan ion ma`nosidagi ionning saklanish vak,ti taxminan 106 sek ga teng.

KIMEVIY IONLANISH. Molekula va ionlar tuknashishganda yangi zaryadlangan zarrachalarning xosil bulish reaksiyalarini kuzatish mumkin. Masalan, metanning molekulyar ioni neytral molekulasi bilan reaksiyaga kirishib, mustaxkam SNz ion xosil bulishi mumkin:



Zamonaviy mass-epektrometrlerda turli xil ionlanish xodisasidan foydalaniadi, bu uz navbatida, ayshilsa aralashmalar urganilganda kup mikdordagi axborotlar olishga imkon beradi. Mass-spektrometrlarning turlari juda kup va ularning xammaida xam kuyidagi eng muxum kismlar mavjud:



urganiladigan moddalarni mass-spektrometrga kiritshshshng byr kancha usullari bor. Masalan:

SOVUK XOLDA KIRITISH. Bu usul gazlar uchun xamda uy xaroratida va 102 mm.sim. us. bosimida oson uchadigan moddalarni uchun ishlatiladi.

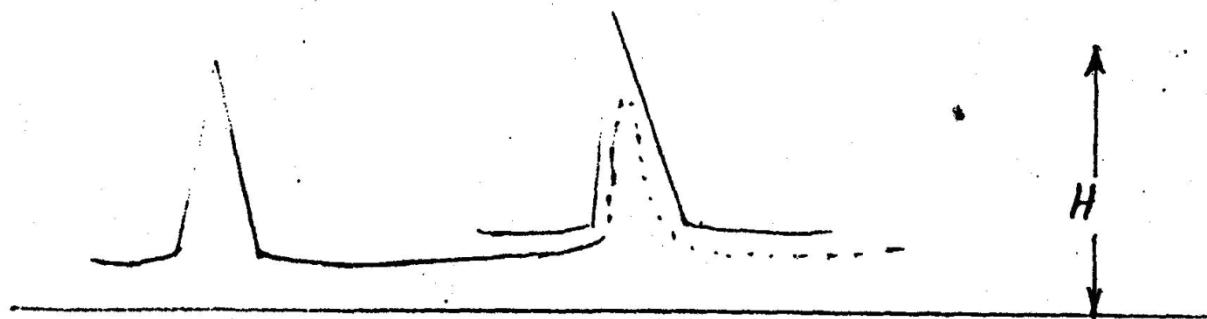
ISSIK XOLDA KIRITISH. Organik moddalarning bug xolatiga kelish uchun mass-spektrometr sistemasi 300 gacha kizdiriladi.

TURRIDAN-TURRI KIRITISH. Mass-spektr olish uchun sistemada chukur bosim xosil kilish (1006 mm.sim.ust.ga yakdn) bilan birga kizdirilsa, kup birikmalar oson parchalanish xolatiga keladi, bu usul bilan molekula ogirligi 2000 gacha bulgan birikmalarning mass-spektrini olish mumkin.

XROMATOEGRAFDAN KIRITISH. Gaz xromatograf kolonkasidan urganiladigan moddaning va gaz tashuvchining aralashmasi chikadi. Gaz tashuvchi okimning tezligi odatda 50 ml/min. ni tashkil etadi, ammo bunday gaz xajmini ion manbasiga kiritish mumkin emas, shuning uchun urganiladigan modda mikdorini kamaytirmasdan gaz tashuvchini ajratib olish kerak. Zamonaviy mass-spektrometrlar EXM xamda suyukdik va gaz xromatograflari bilan birgalikda bora riladi.

MASS-SPEKTROMETRLARNING IONLARNI AJRATIB OLİSH

Mass-spektrometrlarning ionlarni ajratib olish kribiliyati deganda, ikkita yonmaydon turgan chukdini (pikni) bir-biridan ajratishi e'tiborga olinadi. Agar ikkita ion chukdilari bir-birining ustiga tushsa, uni kuyidagi massalarning ayirmasi buyicha izoxlash mumkin:



$$m_1 - m_2 = \Delta M$$

$$M_2 / \Delta M = 100 / 1 = 100, \text{ яни масалан} = 101 \\ = 100$$

$$\text{Агар} \quad = 100,005 \\ = 100 \quad \Delta M = 0,005$$

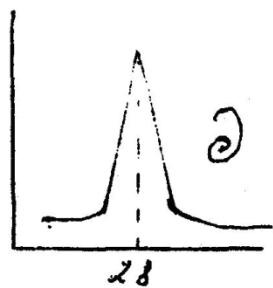
$$100 / 0,005 = 20000$$

Demak, massalarning farki juda kam bulsa, asbobning ionlarini ajratib olish kribiliyati shuncha yuqrri buladi. Asboblarning ionlarni ajratish kobiliyati kichik, urtacha va yuqrri bulishi mumkin. Yukori ajrata olish kobiliyatligi -6000 dan katga; urtacha ajrata olish kobiliyatligi -1000-5000 gacha; kichik ajrata olish kribiliyatligi -1000 gacha.

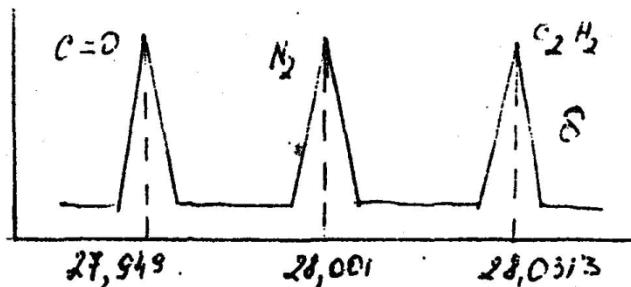
Agar magnit maydonida ajralgan ionlar yuliga elektr maydoni xosil kilinsa, bunda ionlarning bir-biridan ajratish kobiliyati oshadi (kush fokuslash).



Elektr maydoni magnit maydonidan avval yoki keyin kuyilişti mumkin.



а - күш фокуслашсиз

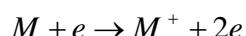


б- күш фокуслаш билан

Demak, ikkinchi xolatda asbob massalari bir-biriga yakin bulganda xam bir-biridan ajralgan molekulyar ionlarini olish mumkin.

MOLEKULYAR IONLAR.

Molekulyar ionlar molekulaga elektronlar okimi ta'sir etilganda xosil buladi, bu jarayoni yuz berishi natijasida molekuladan bitga ion chikarib yuboriladi.



Molekulyar ionlarning massalari namunaning molekula ogirligini va empirik formulasini ifoda etadi. Molekulyar ionlar boshk;a ionlardan spektrda xosil bulish x;olati bilan fark, k;ilgani uchun uni spektrdan oson topish mumkin, ammo xollarda ularning intensivligi juda kichik bulgan uchun anikdash kiyinlik tutdiradi.

Molekulyar ionlarning barkarorligi uning mikdorining parchalangan, ionlarning mikdoriga nisbati bilan belgilanadi. Agar molekulyar ionning xosil bulishi spektrda kuzatilmasa, bu shuni tasdikdaydi, ionlanish natijasida xosil bulgan molekulyar ionning parchalanish tezligi yusori buladi. Molekula ulchami va tarmoklanishining oshishi ionlarning parchalanish tezligini oshiradi. Pal turli xil organik moddalarning molekulyar ioni barkdrorligini urgangan. U molekulyar ionlarning parchalanish extimolligini kuyidagi nisbat orkali anikdangan:

$$W_z = \frac{\sum Jf}{\sum (Jj + Jp)}$$

$\sum Jp$ -- parchalanmagan molekulyar ionning tulik; intensivligi;

$\sum J_j$ -mass-spektrdagi bir zaryadli butun boshka ion chukkilari intensivligining yigindisi.

Molekulyar ionlarning barkarorligini shunday ifoda yordamida aniklash mumkin:

$$W_p = 1 - W_z$$

Molekula ogirligi kichik bulgan uglevodorodlarda kuyidagicha uzgaradi:

Asetilen uglevodorodlari - 0,752

kiimati

Olefinlar - 0,389 Parafinlar - 0,120

Molekulyar ionlarning barkarorligi zanjirning tarmoklanishi bilan pasayadi. Uzun zanjirli molekulalarga aromatik xrlka kiritilsa, molekulyar ionning barkarorligi oshadi. Agar molekulyar ionning ichki energiyasi etarli bulsa, uning parchalanishi natijasida undagi neytral zarrachalar chikib ketadi va parchalangan (bulakli) ionlar xosil buladi.

BULAKLI IONLAR.

Molekulyar iordan dissosialanish jarayoni natijasida bulakli ionlar xosil buladi. Neytral molekuladan xosil bulgan molekulyar ion kation radikal belib, undan xosil bulgan bulak ionlar yoki kation- radikal bulyshi, molekulyar iordan ajralib chikayotgan zarracha radikal yoki neytral molekula bulyshi mumkin.

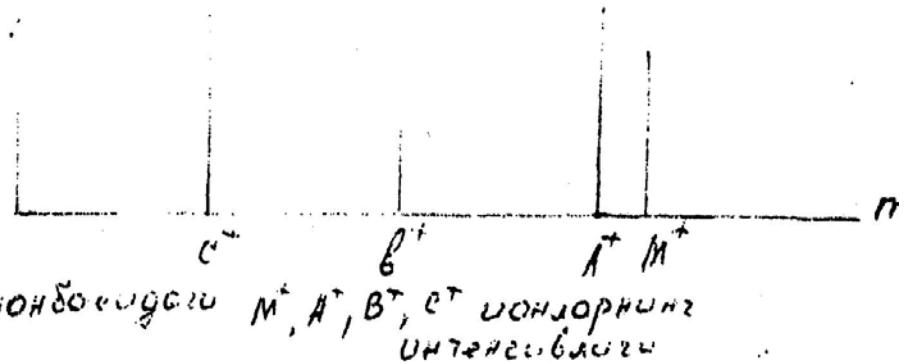


Agar xosil budgan A⁺ ionning ichki energiyasi etarli bulsa, u uz navbatida parchalanib turli ion bulaklarini xosil kiladi, bu jarayon oxirgi bulakli ion energiyasi keyingi parchalanishga etarli bulmaguncha davom etadi.



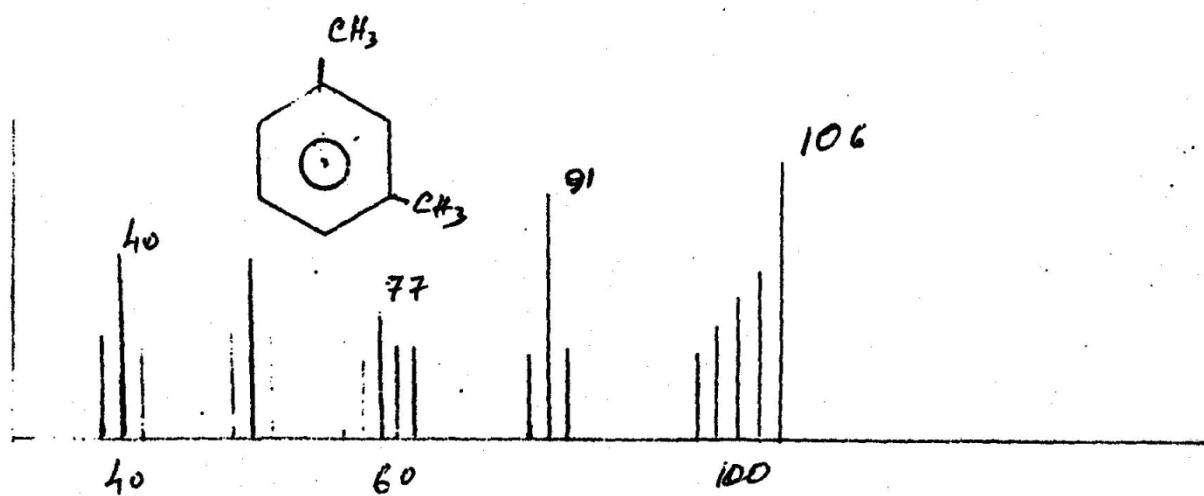
Mass-spektr buyicha mana shunday ketma ketlikdagi parchalanishlarni urganish bulaklarning (fragmentlarning) xosil bulish yullari yoki yunalishlari deb aytildi. Molekulyar ion M va xoxlagan bulakli ionlar (A,V,S.) bir kancha yunalishplar buylab parchalanishi mumkin. Parchalanishning turli xil yunalishlarni birlashtirib, bulakchalarning xosil bulish sxemasi tuziladi. Bir yunalish buyicha bulakchalarning xosil bulish -cheгараси molekulyar ionning (M) belgilanib xamda ionning xosil buliц va uiing yozilish vakti bilan anikdanadi. SHuning uchun xam mass-spektr fakat bulakchalarning xosil bulishligini bulmay, balki ma`lum energiya va vakti ularning kurinishi deb kdrash mumkin.

ЧУРЧУЛСР
ДИТЕКСЕЛАРУ



Ion manbasidagi M+, A+, V+, S+ ionlarning intensivligi

Mass-spektr maksimal chukdiga nisbatan boshka ionlarni yoki umumiy tokka nisbatan foizlarda ifoda etishdir. SHuni xam ta`kidlash zarurki, xar doyim mass-spektrda molekulyar ion asosiy ion bulmasligi mumkin.



M-ksilolning mass-spektr /'L /e = 91 ning intensivligi 100 birlyakka teng yoki intensivligi 100 foiz.

Mass-spektr neytral molekulalarni urganmaydi, shuning uchun xam mass-spektrni taxdil k;ilishda eng avval k,aysi bog uziladi va k,aysi bulak musbat zaryadini uzida saklab koladi , shuni bilishimiz kerak . Ionlanish jarayonida xamma boglar xam kuchsizlanada, bunda bir bog boshkasiga nisbatan kuprok kuchsizlanishi mumkin. Lennard-Djon son va Xoll tomonidan neytral molekuladagi molekula orbitalarini kurib chikib, n-oktanning molekulyar ionidagi musbat zaryadlar taksimlanishini edyasoblab chik,k;anlar. Molekulyar orbitalari bir xil bulmagani uchun butun molekuladagi musbat zaryadlar xam bir xil emas, asosan OS va S-N orbitalalar uchun xisoblangan zaryadlarning 23 % markazdagi S-S bogidagi,40 %

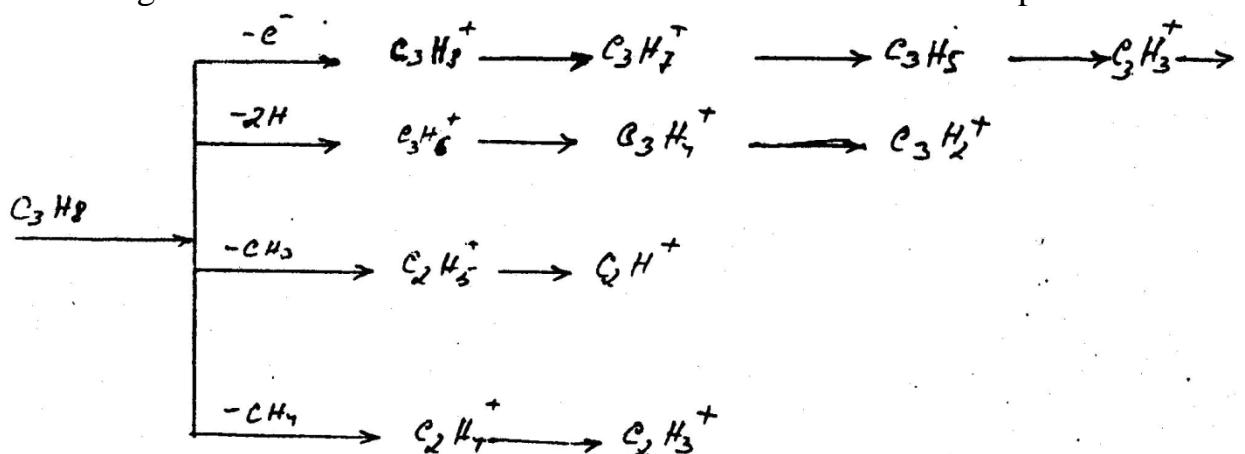
kushni boglarda, keyingi boglarda 23 % xamda oxirgi S-S va S-N boglarda 7% da taksimlangan. Zaryadning taksimlanishiga kura eng kup uchraydigan ionlarning massasi molekulyar ion massasining teng yarmiga teng bulishi mumkin. Xakikatdan xam mass-spektrda ion chukdilarining balandligi shu vaktda oshib, maksimum buladi, agar ionlar 3 yoki 4 uglerod atomini tashkil etsa, keyin bu balandlik kamayadi.

Ionlarning parchalanishi boskichma-boskich ruy berib, ular asosan boshlangich bulakli ionlardan dissosiasiyalanish natijasida xosil buladi.

Dissosiasiyalanishga bog energiyasidan tashkari,- urynbosarlar va xosil bulgan bulakli ionning barkarorligigi xam ta'sir etadi.

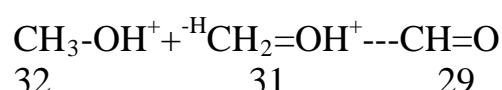
Prosanning

parchalanishi:

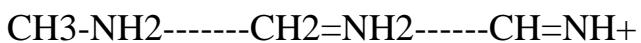


METASTABIL IONLAR.

Ionlanish xonasida namunaga elektron okimining kuchli ta'siri natijasida xosil bulgan ayrim ionlar metatsabil chususiyatiga ega bulib koladi. Ular ionlanish xonasidan chikib ketishiga anchagina karorli bulib, bir xillari kollektorga etmasdan xam dissosiasiyalanishi mumkin. Bu ionlarning ayrimlari boshlangich massasi bulgan xolda kollektorga parchalanmasdan etib olishi mumkin, ammo bir xillari ionlanish xonasidan chikishdan oldin parchalanish xususiyatiga ega. SHunday kilib, mass-spektrda metastabil utishlarga xos bulgan boshlangich va oxirgi ionlarning chukkilari namoyon buladi. Metastabil ionlarning boshlangich va oxirgi massalarini anikdash molekulaning tuzilish tugrisida xulosa bilishga imkon beradi. Masalsan: metanol va uni deyteriy, urin almashgan xosilasining spektrida kuyidagi metastabil ionlar kurinadi:



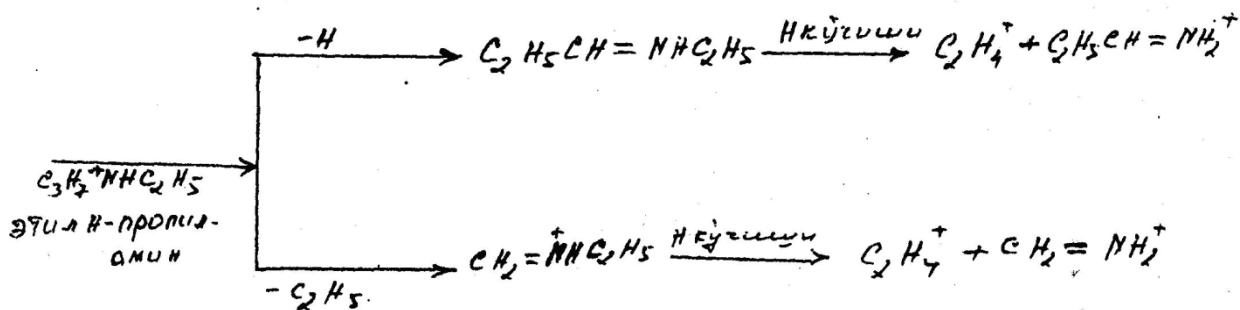
Aminlarning mass-spektrida aminli bulakchalardan iborat bulgan metastabil ionlar mavjud:



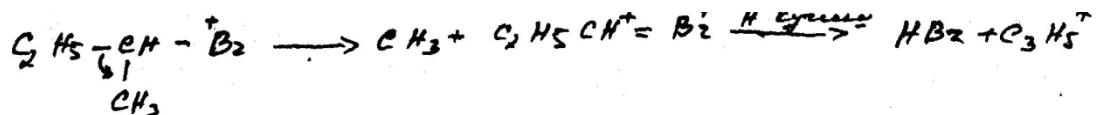
Agar massasi ion parchalanib, massasi bulgan ion xosil kilsa, mass-spektrda metastabil ion namoyon bulib, uning massasiga tent keladi. SHunday kilib, massasi bulgan metastabil ionning spektrida topilipsh boshlangich ion massasi va undan xosil bulgan ion massasi va undan xosil boltan ion massasini aniklashga imkon buladi. Masalan, toluol mass-spektrida intensiv chuq'dilar namoyon buladi, shu bilan birga teng metastabil ionning xosil bulishi shuni tasdikdaydiki, massasi 65 ga teng bulgan ion massasi 91 ga teng bulgan iordan xosil bulishi uchun, boshlangich iordan S N zarracha chikib ketishi lozim ekan.

KAYTADAN GURUXLANUVCHI IONLAR

Kupgina birikmalar mass-spektrida zaryadlangan yoki zaryadlanmagan bulakchalar xosil kiladilar, ammo ularning paydo bulishini kup xollarda boglarning oddiy uzilishi yordamida tushuntirishkiyinchilik tugdiradi. Bunday ionlar dissosiasiyanishi jarayonida atomlarning kayta guruxlanishi natijasida xosil buladi. Kayta guruxlanish natijasida xosil bulgan, ma'lum xossaga ega bulgan ionlar ayrim kimyoviy guruxlarga xosdir, masalan, spirlarga ion massasi 19 ga teng bulgan chukki tegishlidir. Kup molekulalarning spektrlarida atomlarning kayta guruxlanish natijasida xosil bulgan ionlar namoyon buladi. Kup xollarda vodorod atomining bir atomdan ikkinchi atomga kuchishi kuzatiladi. Vodorod atomining kuchishi geteroatomlar (O, S, N) ga nisbatan yoki xolatlarda bulishi mumkin.



Vodorod atomining kuchishi uning geteroatom bilan birlashib, neytral molekula sifatida ajralib chikishi bilan bulishi mumkin.

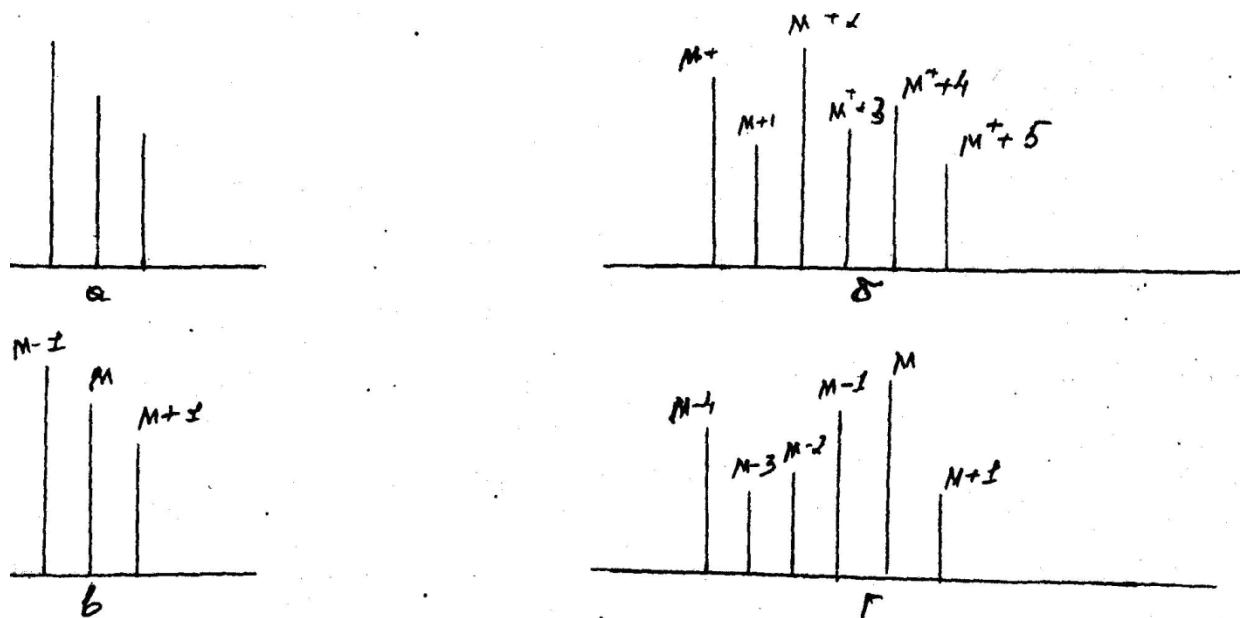


Tuyinmagan uglevodorodlarda kayta guruxlanish kup uchraydi. Xamma kayta guruxlanshpni oson uchratish mumkin emas. Molekulyar ionning parchalanishi va kayta guruxlanishi natijasida xosil boltan neytral zarrachalarni topish kiyin chunki bu jarayonda zaryadlangan zarrachalar xam uchrashi mumkin. Ikkita neytral

bulakchalar bir-biri bilan birikib, barkaror molekula xosil kilishi mumkin, shuning uchun xam mass-spektrda neytral bulaklarning metastabil ionlarini urganish mak,sadga muvofikdir, chunki uning yordamida kayta guruxlanish bulgan yoki bulmaganligini bilish mumkin.

MASS-SPEKTRLARNI TAXDIL KILISH YULLARI

Mass-spektri taxdil kilishda eng avval kaysi chukdi molekulyar ionga mos kelishini xal kilish kerak. Molekulyar ion chutdiqeini anikdashda unga massa kuiymati birga, ikkiga yoki bir necha birliklarga mos keluvchi izotop chukdilarining bor yokdigini bilish kerak. Uzida xlor, brom va oltingugurt tutgan moddalar uchun eng intensiv bulgan chukdi tegishlidir. Rasmida uglerodning (a), digaloidli birikmaning (b) kdemi mass-spektrlari berilgan. Klincha spektrlarda molekulyar iondan (M) vodorod atomining chikib ketishi natijasida xosil bulgan $M-1$, $M-2$ va $M-3$ ionlar xam kuzatiladi.



Stirilpiridin mass-spektrida eng intensiv chukkm molekulyar ion M_f ga emas, balki $M_f - 1$ ga tutri keladi.

Spektrni taxdil kilishdagi keyingi boskich - eng asosiy bulakli ionlar borligini aniklash xisoblanadi. Bulakli ionlar koldigining massasi juft kiymatlardan iborat bulsa.bu kanta guruxlanish jarayoni buyicha.agar tok kiymatlardan iborat bulsa, boglarning oddiy uzulishi natijasida xosil bulganini tasdikdaydi. Keyin spektrda metastabil ionlar mavjudligini tekshirish kerak. Molekula ogirligini aniklab xamda bulakli ionlarning xosil bulish yullarini chukur urganib.noma`lum moddaning tuzilish xakida ma`lum xulosaga kelish mumkin.

XROMATOGRAFIYA USULI

Reja

1. Kirish.
2. Xromatografiya taxlil kilish usulining vazifasi afzalliklari.
3. Xromatografiya uskunasining oldiy sxemasi.
4. Uglevodorod aralashmalarining gaz — suklushk xromatografiya usulida taxlil kilish.

Organik moddalarni ajratish, taxlil kilish va xossalaryni urganish borasida kimyoviy, fizik va fizik — kimyoviy usullar orasida xromatografiya usuli kuzga kuringan urinlardan biri xisoblanadi.

Xromatografiya usulining keng tarkalgaligi uning yukori samaraligi, tajribaning soddaligi, selektivligi, tezligi, avtomatlashtirilgagaing mushkulligi va bo`qka fizik — kimyoviy usullar bilan birga kushib olib borish mumkinligi natijasidir.

Xromatografiya usulining uziga xos xususiyatlaridan biri uni keng konsentrasiya orasidagi suyuk, kattik; va gaz olidagi noorganik va organik birikmalarni ajratish va urganish xisoblanadi.

Xususiyatlari bir —biriga juda yasin bulgan momalarni ajratish imkoniyatini bergenligi uchun bu usul yukori baxolanadi.

Xromatografiya urganilayotgan ob`ektlarni sifati va mikdoriy

taxlil kilish, momalarni fizik—kimyoviy xususiyatlarini urganish, texnologax jarayoilarni avtomat ravishda boshkarish imkoniyatlarini beradi.

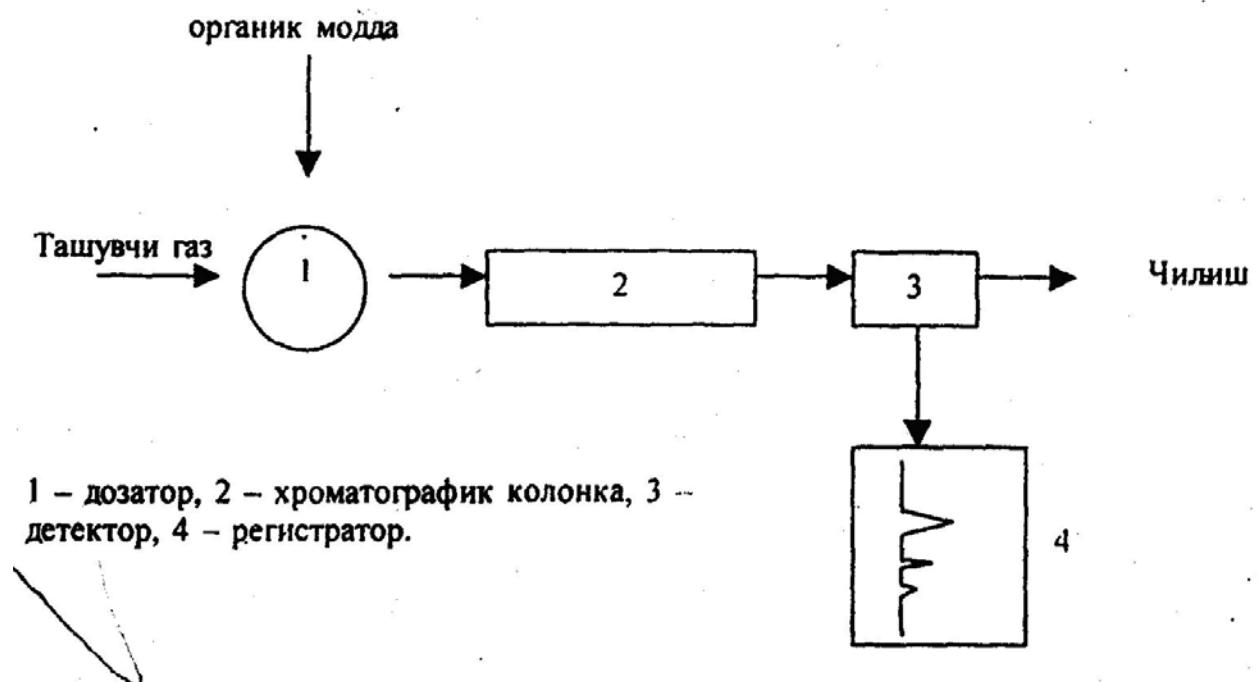
Keyingi paytlarda xromatografiya usuli atrof muxitni nazorat kilishning asosiy usullaridan xisoblanib kolmokda.

Xromatografiyaning ilmiy usul katoriga kiritilishi M.S.Svet (1872-1919) nomi bilan boglik, U 1903 yilda xlorofil moddasini shisha kolonkaga joylangan adsorbentdan utkazib ularning rangiga individual xolida ajratib soldi.

Moddalarni ajratishning xromatografiya usuli sorbsiya jarayoniga asoslanadi. Bu erda sorbsiya jarayoni deb, gazlar, buglar yoki erigan momalarni kattik yoki suyuk yutuvchilarda (sorbentlarda) yutilishi tushuniladi. Sorbsiya — umumiyl tushuncha bulib, ikkiga bulinadi: adsorbsiya (kattik faza yuzasidagi yutilish) va absorbsiya (bug faza xajmida yutilish). Xromatografiya usulida aralashma modadlarni toza

xolda ajratish — sorbent kuzralmas faza katlamasi orasidan suyuk yoki gaz fazasidagi nuzraluvchan faza bilan birgalikda ajratilayotgan moddalar turli xil sorbsiyaga ega bulganligi uchun, xar xil tezlikda surilishiga asoslanadi. Organik va neft maxsulotlarini taxlil silishda xromatografik jarayonni olib borish uchun gazli yoki suyuklik xromatografidan foydalaniлади.

Xromatograf sxemasi.



Dozator: gaz suyuklik yoki kattik xolatdagi modda aralashmasini xromatografik kolonkaga yunaltirilayotgan okimga kiritish uchun xizmat kiladi. Organilayotgan modda dozatorda mikroshprislar yordamida kiritiladi, okimga kirgan moddalar aralashmasi xromatografik kolonkaning ichidagi adsorbentlar orasidan surilishi vaktida bir-biridan ajralib ketma—ketlikda kolonkadan chika boshlaydi.

Kolonka, kuzgalmas faza — adsorbentni joylash uchun xizmat kiladi. Ulchami va ichiga tuldirladigan k^zgalmas fazasiga karab ikki turga bulinadi:

1. Nasadkali kolonka, uzunligi 0,5—10 m.
2. Kapillyar kolonka, uzunligi 25 t 100 m, diametri 0,2 t 0,5 mm.

Gazli xromatografiyada analiz kilinayotgan modda tarkibini aniklashning asosiy usuli sifatida chikish egri chizigi boltani uchun kolonkadan keyin detektor (3) urningiladi va u kolonkadan chikayotgan moddalar tarkibini kursatadi. Tashuvchi gazdagi komponentlar konsentrasiyasini differensial detektor sezib yozuvchi moslama (4) modda xakidagi ma'lumotni kogozga tushiradi. Zamonaviy xromotograflarda registratorlar xisoblash vasitalari bilan jixozlangan.

Xromatografik jarayon natijalarini detektorlashning xilma — xil kurinislari mavjud.

1. Elyuat bilan toza elyuent issshushk utkazuvchanliklar farkini ulchashga moslangan detektorlar (katarometr — issislik utkazuvchanlik detektori).
2. Elyuat bilan toza elyuent zichliklari orasidagi farkni ulchashga moslashgan detektorlar (plotnomer).
3. Elyuat molekulalari ionizasion tok kuchini ulchashga moslashgan (ionizasion) detektorlar.
4. Elyuat yonadigan alanga xaroratini ulchashga moslashgan (alanga yoki mikroalanga) detektorlari.
5. Elyuat enish issiklagini ulchashga xoslangan (termokimyoviy) detektorlar.
6. Elyuent yonadigan alangada ionizasiya tok kuchini ulchashga moslashgan (alanga —ionizasion) detektorlar.

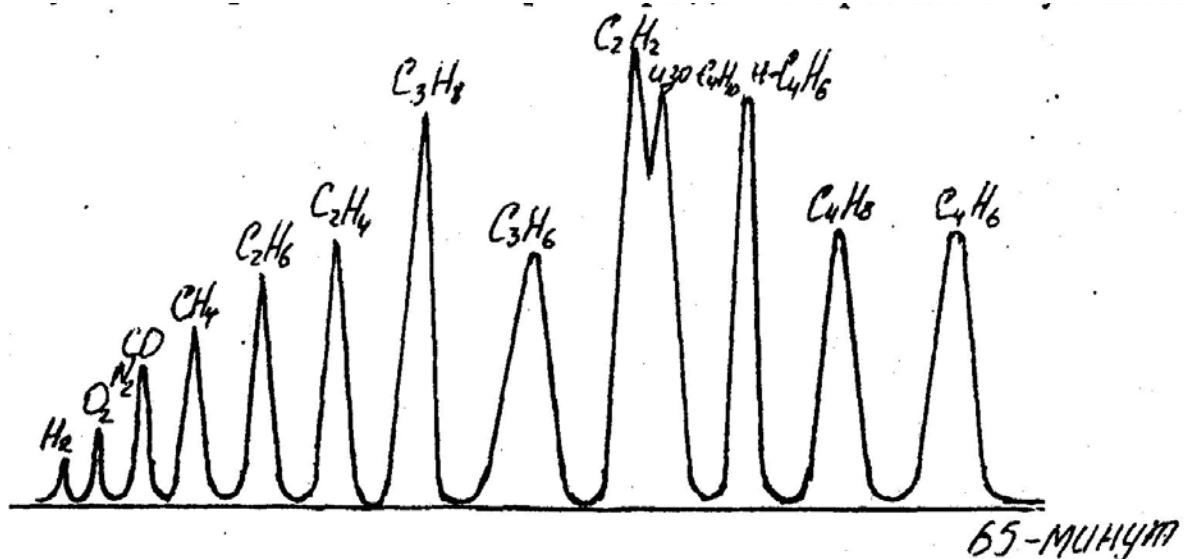
Gazli xromatografiyada kuzgaluvchi faza sifatida geliy, argon, vodorod, azot, SO₂ va xavo ishlatiladi. Kuzgalmas faza sifatida gaz — suyuklik xromatografiyeida, amalda kullaniladigan kolonka xaroratida uchmaydigan, kattik tashuvchi (adsorbent) yuzasiga shimdirilgan suyuk moysimon modlalar ishlatiladi (ftal kislotasining dibutil efiri, elastomer moylar va x.k.). Kattik tashuvchi sifatida amalda inert boltan kattik modalar ishlatiladi (maydalangan gisht, xromton N--AW va x.k.). Xromatografiya taxlil kilish natijalarini yukori samarali bulishi ishlatiladigan tashuvchi gaz kkzgalmas faza — adsorbent suyukliklarni ularga kuyilgan talablar asosida tutri tanlashga boglikdir. Organik momalarni taxlil kilyshda va shu datorda tarkibi turli bulgan neft maxsulotlarini urganishda gaz — suyuklik xromtografiyasini kullash anik, muxim va yukori samarali natijalarni beradi.

Uglevodorodlar aralashmasi tarkibini gaz-suyuklikli
xromatografiya usuli bilan aniklash.

Uglevodorodlar aralashmasini analiz silishda gazli xromatografiya keng kullaniladi. Xossalari bir — biriga yakin bulgan uglevodorodlar aralashmasini odatdagи usullarda analiz kam samaralidir, ular selektivlik nuktai — nazaridan yomondir, mobodo kullanilishi mumkin bulgan takdirda xam analiz uchun kup vakt talab kiladi. Gazli xromatografiya analizni yukori effektivlik va tezlikda olib borish kursatilgan talablariga javob beradi. Xozirgi paytda ayrim komponentlarga va ularning guruershriga nisbatan selektiv bulgan sutok; fazalar mavjuddir. Kup

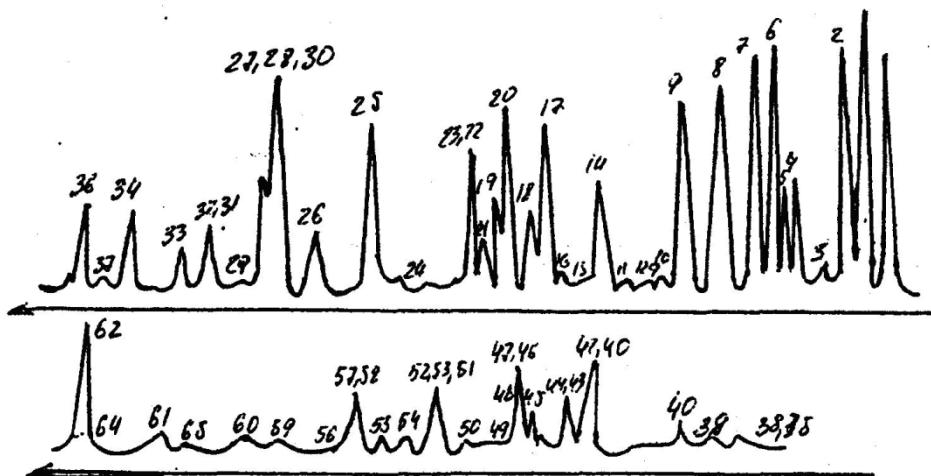
sonli utlevodorodlardan tarkib topgan aralashmalarni ajratish uslublari tadkik kilingan. Stasionar fazani tanlash aralashmaning sifat— va mivdoriy tarkibiga boglivdir. Nopolyar suyuk fazada aralashma u tarkib topgan komponentlarning uglerod atomlari soniga boglik xolda ajraladi. SHu sababli bunday faza gomolitik kator uglevodorodlarini (masalan: metan, etan, propan vashu kabilar) ajratishda kulaydir. Ushbu tipdagи fazalarda ayrim uglevodorodlar guruxi kuyidagi tartibda chikadi: izoparafinlar, olefinlar, parafinlar, naftenlar. Polyar suyuk fazalarda aralashma moddalaridagi uglerod—uglerod boga energiyasiga boglik xolda komponentlarga ajraladi, bu esa izomerlarni ajratishda kulaydir. Moddalar kuyidagi tartibda kayd kilinadi: izoparafinlar, naftenlar, olefinlar, asetilen birikmalar.

S1—C5 uglevolorodlar. YOKilga, neft—kimyoviy sintezi xom ashyosi va boshka kupgina sistemalar uchun kerak boltan engil uglevodorodlarni (C1 —Sz) tarkibini analiz kilish gaz—adsorbsiyani — xamda gaz-suyuklikli xromatografiya usullari bilan amalga oshirilishi mumkin. Permanent gazlar bilan engil uglevodorodlar aralashmasini ikki usul: ikki boskichli sxema yuli yoki xaroratni dasturlash yuli bilan analiz kilinadi. Parafinlar aralashmasini 50 sm li kolonkada xona xaroratida silikagelda osongina ajratish mumkin. Birok, ushbu adsorbentda kolonkaning uzunligi xatto 6,6 m boltan takdirda xam n—butien, izo-betilen va butadienlar uzaro ajralmaydilar. Gorn uz xodimlari bilan silikagel bilan tuldirilgan 10 m li kolonkada izo — butilenni n—butilenden t\$gla ajratishga erishganlar, birok, n - butilen va butadienga alokador chukkilar bir — biri bilan kushilib ketgan edi. Buidan tainrri, izo — butan bilan alen (propaden) va metan bilan uglerod oksidlar bir-biridan chala ajralganlar. Butun analiz 2 soat davom etadi. Ushbu analizning boйча sharoitlari kuyidagilar edi: 23°S xarorat, silikagel zarrachalarining ulchamlari 0,05 dan OD gacha, kolonkaning diametri 4 mm, vodorod okimining tezligi 33 ml.min, kuiy uglevodorodlarni ajratishda alyumogel kulay adsorbentdir. Analizni xuddi silikagel misolidagidek sharoitda amalga oshiriladi. 6,6 m uzunlikdagi kolonkada asetilen bilan izo— butan zrmda n — butilen izo - butilenlarning anik bir — biridan ajralishi kuzatiladi (1-rasm).



1 —rasm. Kuyi uglevodorodlarni alyumogelda ajralishi (kolonkaning uzunligi — 6,6 m).

Asetilen tarkibidagi sushimchalarni Rey aktivlangan kumir bilan tulatilgan kolonkada anikladi. Texnik propanni (kolonka uzunligi 2 m, xarorat 30°S, azot okimi tezligi 25 ml / min) va propan — propilen texnik aralashmasini uzunligi 1 m boltan suyuk fazasi vazelin moyi (15%) va dimetilsulfolan (25%) dan iborat kolonkada Van de Kaats ajratgan. Texnik butadienni analizi YAnak va Novaklar tomonidan ishlab chikilgan. Mualliflar aralashmani avval katta bulmagan, uzunligi 30 sm, diametri 7 mm bulgan, malein angidridli silikagel bilan tuldirligan kolonkadan utkazdilar. Bunda butadien yutilib koladi, kolgan kushimchalar dimetilformamid (20%) shimdirilgan silikagel ajratish kolonkasi (uzunligi 3 m, diametri 7 mm) ni јutadilar, tashuvchi - gaz sifatida uglerod (2) oksid (okim tezligi 42 ml / min) xizmat kiladi. Butilenlarda tashkari xamma kushimchalar ajraladilar. Ularni tulik ajralishlari uchun xaroratni Q°C gacha pasaytirish lozim. Benzin tipilagi aralashmalar. Benzin fraksiyalarini individual tarkibini etarlichsa aniklash imkoniyatini kapillyar kolonkalarda analiz silish orkali amalga oshiriladi. uzralmas fazalar sifatida odatda skvalan, oktadesen — 1, ftalatlar, vakuum surkov moyi va bonшalar ishlatiladi, shu bilan birgalikda kolonkaning effektivligi 100000 — 200000 nazariy* likopchadan iborat bulshni kerak 2—rasmda 30°S da uzunligi 150 m bulgan oktadesen—1 fazali kolonkada olingan benzin fraksiyasining xromatogrammasi keltirilgan.



2 — rasm. Uzunligi 150 m bulgan oktadesen—1 fazali, 30°S da ushlangan 125°S gacha xaroratda kaynab ketuvchi benzin fraksiyasining xromatogrammasi

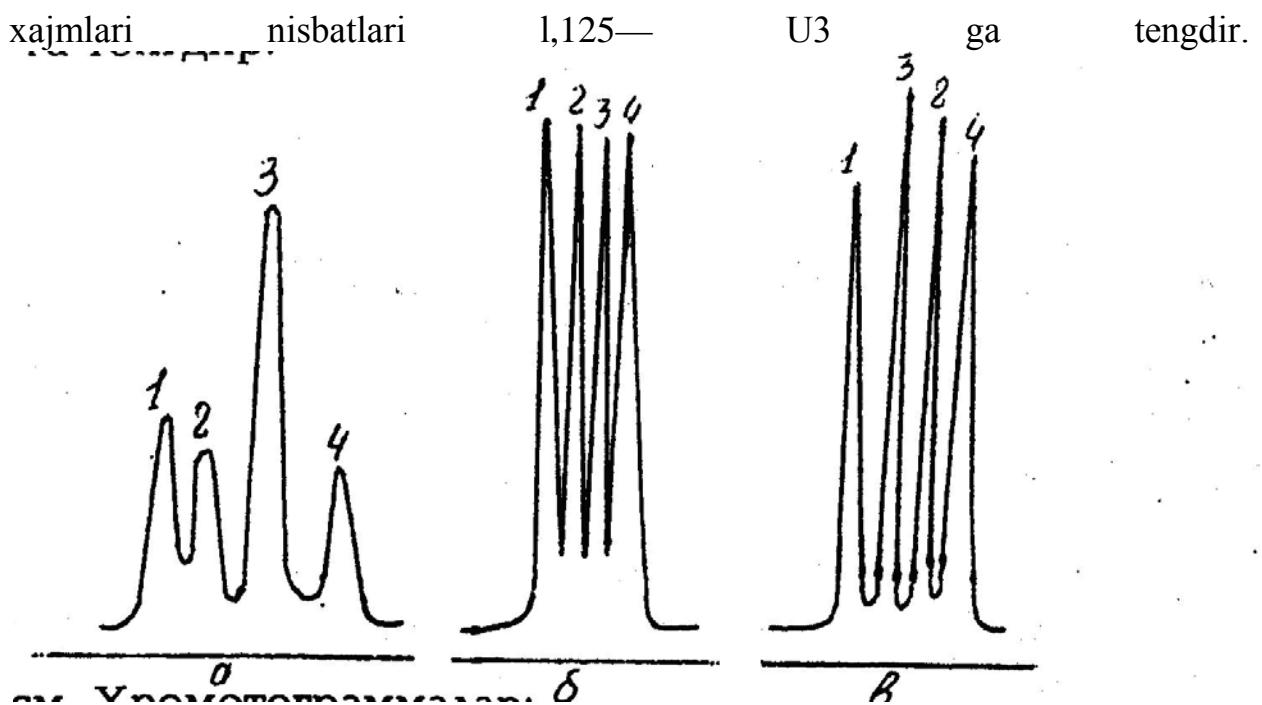
Berilgan xaroratni katiy ushlab turish lozim, chunki uning katga bulmagan uzgarishi okibatida moddalarni bir — biridan tulik; ajralishi, xattoki chukkilarning chisish tartibi xam uzgarib ketishi mumkin. Benzin fraksiyalar. komponentlari uglevodorodlarning ushlanish indekslari шуматлари asosida identifikasiya kilinadi. Aromatik uglevodorotlar. Ksilollar, etiltoluol va boshka aromatik utlevodorodlarni nasadkali kolonkalarda ajratish uchun kuzgalmas faza sifatida bentonitlarni organik ersilalari (benton) ni yoxud suyuk kristallarni ishlatish maksadga

muvofivdir. Mortimer va Djentlar kursatganidek 99,9% tozalikdagи m— va p — ksilollarni skvalenli kolonkada (76°S dagи xajmlar ushlanish nisbatи 1,015 ga teng) ajratish uchun effektivligи 100000 nazariy likopchaga teng bulgan kolonka talab kilinadi. 7,8 —benzoxinilini (xajmlar ushlanish nisbatи 1g080) kolonkada esa zarur bulgan effektivlik 8500 nazariy likopchadan iborat buladi. Bentonit—34 solingan kolonkaning effektivligи (70°S dagи keltirilgan xajmlar ushlanish nisbatи 1,265) shu vaktning uzida fakat nazariy likopchadan tarkib topgan bulishi mumkin. Bentonni kamchiliklari sifatida m —ksilolni kuchln ushlab solishini va buning osibatida uni o —ksiloldan yomon ajralishiga olib kelishini aytib utish joyizdir. SHu sababli Montimer va Djentlar bentonni silikon moyi bilan aralashmasini ishlatdilar. Xamma turtala S8 — alkilaromatik uglevodorodlvni ekvikriterial ajratish uchun kuzgalmas fazа sifatida (60 ogirlik % da benton-34 va 40 ogirlik % da Aromatik izomerlarni ajratishda yukori siliktivlikka ega bulgan Vatanimiz maxsuloti bulmish benton —245 xam kursatilgan (26 —rasm).

- 1 -- izopentan;
- 2 — n —pentan;
- 3 — 2,2 — dimetilbutan;
- 4 — siklopantan;
- 5 — 2,3 — dim etilbuta n;
- 6 — 2 —metilpentan;
- 7 — 3 — tetilpentan;
- 8 — n — geksan;
- 9 — metilsiklopantan;
- 10 — 2,2 — dimetilpentan;
- 11— benzol;
- 12— 2 , 4 —dimetilpentan;
- 13— 2 , 2 , 3 — trimetilbutan;
- 14 — siklog eksan ;
- 15 — Z_g3 — dimetilpentan;
- 16- 1,1- dimetilsiklopantan;
- 17— 2 — metilgeksan;
- 18 — 2,3—dimetilpentan;
- 19- sis-1,3-dimetilsiklopantan;
- 20— 3 — metilgeksan;
- 21— trans—1,3 — dimetilsiklopantan;
- 22- trans-1,2 — dimetilsiklopantan;
- 23 — 3 — etilpentan;
- 24 — 2,2,4 — trimetilgeksan;
- 25— n—geptan;
- 26— sis-1,2-dimetilsiklopantan;
- 27— metilsiklogeksan;
- 28 — etilsiklogeksan;
- 29- 2,2,3,3-tetrametilbutan;
- 30- 2,2— dimetilgeksan;

- 31 — etilsiklopentan;
 32 — 2,5—dimetilgeksan;
 33 — 2,4 — dimetilgeksan;
 34- trans — , sis—1,2,4 — trimetilsiklopentan;
 35 — toluol.
 36— Trans — , sis— 1,2,3 — trimetilsiklopentan;
 37— 3,3— dimetilgeksan;
 38— 2,3,4— trimetilpentan;
 39—
 40—
 41 — 2,3 — metilpentan;
 42 — 2,3—dimetilgeksan;
 43- sis, trans— 1,2,4 — trimetilsiklopentan;
 44 — sis, trans — 1,2,3 — trimetilsiklopentan;
 45 — 3,4—dimetilgeksan;
 46 — 2 — metilgeptan;
 47 — 4 — metilgeptan;
 48— 3,3— metiletilpentan;
 49— sis, trans—1,2,4 — trimetilsiklopentan;
 50 — 3 — etilgeksan;
 51 — 3 — metilgeptan;
 52 — 1,1—dimetilsiklogeksan;
 53— trans—**1,4** — dimetilsiklopentan;
 54— trans—1,3 — dimetilsiklogeksan;
 55— trans—1,3 — etilmetsiklopentan;
 56 — trans — 1,2 — etilmetsiklopentan;
 57— sis—1,3 — etilmetsiklopentan;
 58— 1,1-etilmetsiklopentan;
 59— sis —, sis — 1,2,3—dimetilsiklogeksan;
 60— dimetilsiklogeksan;
 61—
 62 — n —oktan;
 63 — sis — 1,4
 64— izopropilsiklopentan.

Suyuk kristallik kuzkalmas fazalar yukori meta — para selektivliklari, bilan bir katorda C8 alkilbenzollaryi etarli darajada bir— tekis ajralishlarini ta`minlaydi va shu boisdan yakka tartibdagи kuzgalmas faza sifatida sullanilishi mumkin. 2a — rasmda 20% li p,p-metoksiетoksiazoksibenzolli xromsorb R li, uzunligi 3 metrli kolonkada. 93°S da olingan xromatogramma keltililgan. Azotning tezligi 40 ml/min bulgandagi analiz davomiyligi 15 minutga, p — va m -- ksilollar ushlanish



2 —rasm. Xromotogrammalar:

- a) 75°С да, benton ~34 ва dinonilftalat aralashmasi bilan modifikasiya kilingan xromosorb tuldirligil kolonkada;
- b) 75°С да, benton — 245 ва vazelin moyi aralashmasi bilan modifikasiya kilingan xromosorb tuldirligil kolonkada; v)
93°С да, p.p'- metoksietoksiazoksibenzol bilan modifikasiya kilingan xromosorb tuldirligil kolonkada.

1 —etilbenzol.

2 -para—ksilol.

3 -meta.—ksilol.

—ortho — ksilol

4

Bentonlar va suyuk—kristallik kuzgalmas fazalarni bisiklik aromatik uglevodorodlarni analiz kilishda kam ishlatish mumkin.

Masalan, izomerli dimetilnaftalinlarni ajratish uchun umumiy uzunligi 7 м bulgan polietilenglikol — 200 va p,p-azoksifenolli kolonkalardan foydalanilgan. Izomerli aromatik uglevodorodlarning murakkab aralashmalari kapillyar kolonkalarda xam analiz kilinadi. Masalan, mono— va bir iklik aromatik uglevodorodlarni analiz kilishda kuzgalmas fazasi sifatida m—bis (m — fenoksifenoksibenzol) olifenil efiri xam ishlatiladi; skvalan xam ishlatilishi mumkin.

